

Contribution à l'étude du vieillissement de l'huile de ricin

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 70 juin 1933
devant la

FACULTE DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

(MENTION PHARMACIE)

par

MADELEINE ROY

Pharmacien,

Licenciée ès-Sciences, Licenciée ès-Lettres,

Chef de Travaux de Physique biologique

à l'Ecole de Médecine et Pharmacie de Dijon

née à Dijon le 30 novembre 1900

Examinateurs de la Thèse

MM. LASSEUR,

BOUTARIC,

GILLOT.

Imprimerie GEORGES SUBERVIE
21, Rue de l'Embergue, 21
RODEZ

1933.

**Contribution à l'étude du vieillissement
de l'huile de ricin**

PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen honoraire

M. BRUNTZ, *, 1, O, Recteur de l'Université

Professeurs honoraires

MM. FAVREL, *, 1.

BRUNTZ, *, 1, O

Doyen

M. SEYOT, *, 1, O.

Assesseur.

M. LASSEUR, 1, O.

MM.

Professeurs

GRÉLOT, *, 1, O	Pharmacie galénique.
DOURIS, 1, O	Toxicologie.
PASTUREAU, O, *, 1	Pharmacie chimique.
SEYOT, *, 1, O	Histoire naturelle.
LASSEUR, 1, O	Microbiologie.
GILLOT, 1, O	Matière médicale.
N	Chimie organique.

Agrégé libre

M. GIRARDET, *, 1, O Chimie et Toxicologie.

MM.

Chargés de cours

PREVOST, 1	Chimie minérale et Minéralogie.
GRELOT, *, 1, O	Hydrologie.
PASTUREAU, O, *, 1	Chimie biologique.
DONZELOT	Physique.
VERNIER, 1	Zoologie.
SIMONNET, 1	Législation et Déontologie.
GILLOT, 1, O	Pharmacotechnie.
CORDEBARD, *, 1	Analyse chimique.
SEYOT, *, 1, O	Hygiène.

MM.

Chefs de travaux

VERNIER, 1	Microbiologie et Parasitologie.
MEUNIER	Pharmacie.
CORDEBARD, *, 1	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ	Micrographie.
DONZELOT (chargé de travaux)	Physique.
MICHON (chargé de travaux)	Chimie biologique et Toxicologie.

Secrétariat

M. E. TRIBOLET, 1, O Secrétaire.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

UNIVERSITE DE NANCY — FACULTE DE PHARMACIE

ANNÉE 1932-1933

N°.....

Contribution à l'étude du vieillissement de l'huile de ricin

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le
devant la

FACULTE DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

(MENTION PHARMACIE)

par

MADELEINE ROY

Pharmacien,

Licenciée ès-Sciences, Licenciée ès-Lettres,

Chef de Travaux de Physique biologique

à l'Ecole de Médecine et Pharmacie de Dijon

née à Dijon le 30 novembre 1900

Examineurs de la Thèse

MM. LASSEUR.

BOUTARIC,

GILLOT.

Imprimerie GEORGES SUBERVIE

21, Rue de l'Embergue, 21

RODEZ



A MES CHERS PARENTS

*En preuve de profond et
sincère amour filial.*

A MA TANTE

A MES FRÈRES

A MES SŒURS

A MES MAÎTRES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR LASSEUR

*En témoignage de vive gratitude
et d'admiration.*

MONSIEUR LE PROFESSEUR BOUTARIC

*En témoignage de notre grande
reconnaissance pour les nombreux
conseils et les encouragements qu'il
n'a cessé de nous prodiguer au cours
de ce travail.*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GILLOT

Hommage respectueux.

Chapitre Premier

PREPARATION DE L'HUILE DE RICIN

L'huile de ricin est extraite des graines du « **Ricinus communis** » qui compte de nombreuses variétés et dont la culture est très étendue, principalement dans les Indes anglaises. Les colonies françaises, l'Algérie, le Maroc, la côte occidentale d'Afrique, Madagascar, l'Indo-Chine, possèdent de vastes plantations de ricin. Cependant elles ne fournissent guère actuellement que le dixième des graines que consomme notre industrie.

L'huile de ricin sur laquelle nous avons effectué la plupart de nos mesures nous a été procurée par le Service des Recherches de l'Aéronautique. Les centres d'aviation n'utilisent pour le graissage de leurs moteurs que l'huile dite de première pression dont le mode d'extraction est le suivant.

Les graines de ricin, mélangées d'impuretés diverses, sont placées sur deux cribles successifs qui les débarrassent des corps étrangers tels que pierres, petite mottes de terre durcie, débris végétaux, etc. Elles sont ensuite décortiquées par passage entre des

cylindres en fonte à surface cannelée laissant entre eux un écartement convenable. Des tamis à secousse séparent des amandes leur enveloppe testacée qu'une puissante ventilation élimine complètement. Les graines ainsi préparées sont placées dans un broyeur à cylindre qui les transforme en une pâte grossière. Cette pâte chauffée jusqu'à 70° est distribuée dans des sacs spéciaux appelés « scourtins » en fibres d'aloès ou en poils de chèvre. Les scourtins récemment préparés étant fortement bombés sont aplatis en les soumettant à une pression modérée de 100 kilogrammes par cm² dans une première presse dite « préparatoire ». On les empile ensuite, en ayant soin d'interposer entre chacun d'eux une plaque de tôle d'acier, dans une deuxième presse, la presse « finisseuse », où s'exerce une pression de 250 à 300 kilogrammes par cm². On obtient ainsi 30 pour 100 d'une huile trouble tenant en suspension des matières albuminoïdes et des débris cellulaires.

Pour la purifier on la porte à une température comprise entre 100 ou 110° par injection de vapeur d'eau qui coagule les albumines et dissout les matières solubles, gomme, amidon, etc. Après ce traitement, l'huile est filtrée sous pression et on obtient un produit très légèrement coloré, suffisamment pur pour être vendu comme lubrifiant.

Les tourteaux contiennent encore une forte proportion d'huile que l'industrie retire en les soumet-

tant à des pressions considérables après les avoir au préalable additionnés d'eau. C'est ainsi qu'on obtient l'huile de deuxième pression, fortement colorée et très acide. Après cette deuxième extraction, les tourteaux sont complètement épuisés par le sulfure de carbone et fournissent ce qu'on appelle l'huile sulfurée, encore plus foncée et plus acide que celle de deuxième pression. De ces trois qualités d'huile, seule la première est utilisée pour le graissage des moteurs d'aviation.

La Maison Garbit, de Marseille, nous ayant aimablement fourni des graines de ricin de diverses provenances : Maroc, Mozambique, Dahomey, Bombay, Russie, nous en avons extrait l'huile par épuisement à l'éther. Les graines décortiquées et écrasées au mortier étaient introduites dans une allonge de Vigreux fixée à la partie supérieure d'un ballon contenant de l'éther qu'on maintenait à une douce ébullition; la pulpe de ricin était soumise à un épuisement continu par l'éther qui entraînait toutes les particules d'huile. Il suffisait ensuite de chasser l'éther de la solution huileuse par un lent courant de gaz carbonique pour obtenir une huile claire, légèrement colorée, sans odeur, et dont l'acidité était très faible.

Cependant l'évaporation de l'éther donnant toujours des traces d'acide, nous avons songé à remplacer l'éther par le benzène et nous avons ainsi obtenu un produit dont l'acidité était absolument insignifiante.

Les différentes huiles que nous avons extraites par ces procédés n'ont présenté presque pas de différence entre elles et avec l'huile de ricin de première pression qu'utilise l'aviation. Cette constatation s'accorde avec les travaux de M. André et de Mlle Bessé qui ont étudié 58 variétés de graines de ricin et n'ont trouvé aucune différence importante, entre les huiles fournies par ces nombreuses variétés (1).

L'huile de ricin est donc un produit bien défini, dont la composition chimique est stable. Elle est formée presque exclusivement de ricinoléine accompagnée d'un peu de stéarine et de linoléine. D'après les recherches récentes de A. Heiduschka et G. Kirsten (2), les acides issus de la saponification de l'huile de ricin sont formés de :

Acide dioxystéarique	1,4	p. 100 ;
Acide stéarique	3,6	—
Acide oléique	7,2	—
Acide α linoléique	1,4	—
Acide ricinoléique	86,4	—

Nous n'avons pas à insister sur les nombreux travaux qui ont été effectués en vue de déterminer la composition chimique de l'huile de ricin et les controverses qui en ont résulté, nous voulons seulement

(1) E. ANDRÉ et Mlle C. BESSÉ : *Recherches sur l'huile de ricin*. « Ann. de l'Of. Nat. des Combustibles liquides », Mars-Avril 1931. C. BESSÉ : *Thèse* ; Paris, 1929.

(2) A. HEIDUSCHKA et G. KIRSTEN : *Pharm. Zentralhalle*; 71, 81 ; 1930.

faire remarquer que cette huile est formée principalement de ricinoléine, glycéride de l'acide ricinoléique qui contient une double liaison et un groupe oxhydrile. Cette double liaison et la fonction alcool de la molécule d'acide ricinoléique nous permettront de comprendre un grand nombre des propriétés physiques et chimiques de l'huile de ricin et en particulier le mécanisme de son vieillissement.

La question du vieillissement de l'huile de ricin est très importante et intéresse spécialement l'aviation qui utilise cette huile pour le graissage de ses moteurs. Si, dans les bonnes conditions de conservation, c'est-à-dire soustraite autant que possible à l'influence de l'air, de la lumière, de l'humidité et surtout de la chaleur, l'huile de ricin est un produit assez stable, il n'en est plus de même lorsqu'elle se trouve soumise à l'action de certains facteurs tels que la chaleur, l'action catalytique des métaux, la lumière, etc. Or dans les moteurs où elle est portée à une température élevée et où elle est en contact permanent avec des surfaces métalliques, l'huile subit des transformations importantes qui la rendent inapte, au bout d'un temps plus ou moins long, à l'action lubrifiante.

Les recherches qui font le sujet de cette Thèse ont eu pour objet de caractériser par des méthodes physico-chimiques les conditions de ce vieillissement. Après avoir décrit les divers procédés que nous avons

utilisés pour provoquer artificiellement le vieillissement de l'huile de ricin, nous étudierons les principales techniques physico-chimiques que nous avons mises en œuvre pour caractériser ce vieillissement d'une manière précise. Nous indiquerons ensuite les recherches qui nous ont permis de déterminer quelques-uns des facteurs intervenant dans le vieillissement et nous mentionnerons brièvement les essais d'ailleurs peu fructueux que nous avons tentés pour en retarder la marche.

Le Service des Recherches de l'Aéronautique, que dirige M. l'Inspecteur général Seguin, a subventionné ce travail et nous a procuré une partie des matériaux d'étude. Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre très vive gratitude.

Nous tenons à remercier M. le Professeur Lasseur qui a bien voulu s'intéresser à notre travail et nous faire le grand honneur d'accepter la soutenance de notre thèse. Nous exprimons notre très vive reconnaissance à M. le Professeur Boutaric qui n'a cessé de nous prodiguer de nombreux conseils pour nos recherches et nous a constamment guidée avec la plus grande bienveillance. Il nous a été particulièrement agréable de voir réunis dans le jury de notre thèse deux de nos anciens maîtres qui ont l'un pour l'autre la plus grande estime et la plus sincère amitié.

Chapitre II

VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL DE L'HUILE DE RICIN

Au cours de notre travail nous avons eu l'occasion de vérifier que le vieillissement naturel de l'huile de ricin est extrêmement lent. Si on abandonne de l'huile en flacon bouché ou ouvert pendant des temps très longs, on ne peut déceler que des modifications presque insensibles des propriétés physiques et chimiques de cette huile. C'est ce que nous avons constaté, en particulier, sur un échantillon qui avait été stocké dix ans.

Le vieillissement naturel et spontané n'apporte d'autres modifications qu'un faible accroissement d'acidité et un léger rancissement. On admet aujourd'hui que cette acidification spontanée provient principalement de l'action d'un ferment de dédoublement, la lipaséidine, substance albuminoïde qui existe en grande proportion dans les graines de ricin (1). Lorsqu'on traite l'huile de ricin brute par

(1) Maurice NICLOUX : *Contribution à l'étude de la saponification des corps gras*. Thèse, Paris, 1906.

la vapeur d'eau de façon à porter sa température à 100° environ, ces lipaséidines sont presque totalement détruites. Il en reste cependant en solution une petite quantité que la filtration ne parvient pas à enlever. Sous l'influence des traces d'humidité dissoutes, cette lipaséidine dédouble lentement les glycérides en mettant les acides gras en liberté.

Quant au rancissement, il serait dû à la fixation d'atomes d'oxygène sur les liaisons éthyléniques de l'acide ricinoléique, donnant des composés aldéhydiques. Mais cette fixation d'oxygène et le rancissement qui en résulte sont extrêmement lents.

Le vieillissement de l'huile de ricin en présence d'air ou d'oxygène peut s'effectuer à des vitesses beaucoup plus grandes sous l'influence de facteurs physiques divers; tels que la chaleur, la lumière, le contact des métaux. Dans un moteur en fonctionnement où l'huile sert à assurer une étanchéité parfaite entre les parois du cylindre et le piston, la température est assez élevée et supérieure à 100°. A l'altération due à la chaleur, il faut joindre celle provoquée par l'oxygène atmosphérique et par l'action catalytique des métaux constituant les parois du cylindre. Aussi l'huile se transforme-t-elle assez rapidement et devient-elle peu à peu inapte à jouer de manière entièrement satisfaisante son rôle de lubrifiant.

C'est pour essayer de suivre cette transformation qu'il nous a paru intéressant de soumettre de nom-

breux échantillons d'huile de ricin à des modes artificiels de vieillissement très différents les uns des autres et d'examiner l'influence qu'exerce chacun de ces modes de vieillissement sur les propriétés physiques de l'huile :

1° Beaucoup d'échantillons d'huile ont été vieillis en les enfermant dans des flacons bouchés placés dans une étuve à 100°;

2° Nous avons obtenu un vieillissement beaucoup plus rapide grâce au dispositif suivant où s'ajoutent, à l'action de la température, celle de la lumière et celle de l'air. L'huile à étudier est contenue dans une capsule de porcelaine disposée à l'intérieur d'une marmite soigneusement calorifugée. Le couvercle de la marmite est formé par un tronc de cône en zinc dans lequel est fixée une lampe de 100 watts dont l'extrémité inférieure affleure l'huile de ricin. Lorsque la lampe fonctionne, la température atteinte est de 140°.

3° Pour étudier d'une façon plus précise l'influence de divers gaz, nous avons enfermé l'huile dans des tubes à essais pouvant être scellés ou ouverts et par suite pouvant être remplis soit d'oxygène, soit d'azote ou au contraire vides de toute atmosphère. Ces tubes placés sur un support circulaire étaient enfermés dans une marmite identique à celle décrite précédemment. Lorsqu'au cours de nos essais nous avons voulu éliminer l'influence de la lumière, il

nous a suffi de recouvrir les tubes de clinquant, substance opaque ne laissant passer aucune radiation lumineuse.

4° D'autres échantillons d'huiles ont été vieillis au moyen de l'appareil mis au point par M. Dixmier (1) et permettant de produire des phénomènes d'oxydation dans des conditions voisines de celles qui sont réalisées dans un moteur en fonctionnement.

L'huile est contenue dans un bac de cuivre ou d'acier animé d'un mouvement d'oscillation d'une période de six secondes et placé dans une étuve dont la température est maintenue à 140°. L'altération de l'huile se produit sous l'influence combinée de l'air, de la chaleur et de l'action catalytique des parois en cuivre ou en acier du bac. Ce bac comporte deux poches séparées par un arrondi; l'huile passe alternativement d'une poche dans l'autre et circule sur l'arrondi sous une faible épaisseur. Elle se trouve ainsi, comme dans le cas des moteurs où elle tapisse l'intérieur des cylindres, à l'état de films minces et son altération est plus rapide.

(1) La construction d'un tel appareil aurait nécessité des ressources supérieures à celles dont nous disposions. Les échantillons d'huile vieillis par ce dispositif que nous avons étudiés ont été aimablement mis à notre disposition par la Direction du Service des Recherches de l'Aéronautique.

Chapitre III

MESURES DE DENSITE, DE COEFFICIENT DE DILATATION, DE VISCOSITE, D'INDICE DE REFRACTION DE L'HUILE DE RICIN

Nous avons groupé dans ce chapitre quelques indications relatives à des mesures physico-chimiques d'usage courant dans l'étude des lubrifiants et qui permettent de caractériser nettement le vieillissement de l'huile de ricin.

Mesures densimétriques

Les mesures de densité ont été faites d'une manière très précise par la méthode du flacon. En désignant par π et p les poids d'huile et d'eau qui remplissent le flacon à la température t , par e la masse spécifique de l'eau à la même température, la densité absolue ou masse spécifique de l'huile à la température considérée est donnée par la formule :

$$d = \frac{\pi}{p} e$$

Nous avons mesuré la densité de l'huile de ricin aux températures suivantes : 0°, 18°, 26°, 99°5.

A 0° le flacon à densité plein d'huile, puis plein d'eau, était porté dans la glace fondante. A la température de 18° et de 26° on utilisait des thermostats parfaitement réglés à ces températures. La température de 99°5 était obtenue par l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique. A l'aide des expériences faisant connaître le poids d'eau remplissant le flacon à 0° et à 26°, on déterminait le coefficient de dilatation du verre, ce qui permettait d'obtenir le volume v du picnomètre à la température de 99°5, la densité à cette température étant alors donnée par la relation $d = \pi : v$, où π représente le poids d'huile remplissant le picnomètre à la température de 99°5 et obtenu par une pesée directe.

1° Nous avons étudié les densités des huiles de ricin préparées par nous avec des graines de diverses provenances :

- | | | | | | | | | | |
|----|-------|----|-------|----------|------|-----|---------|----|----------------|
| A) | Huile | de | ricin | préparée | avec | des | graines | de | Russie. |
| B) | — | — | — | — | — | — | — | — | de Mozambique. |
| C) | — | — | — | — | — | — | — | — | de Bombay. |
| D) | — | — | — | — | — | — | — | — | du Maroc. |
| E) | — | — | — | — | — | — | — | — | du Dahomey. |

Le tableau I donne les densités de ces diverses huiles à différentes températures. On voit que les valeurs ne présentent pas entre elles de différence notable et que les densités des huiles préparées avec

les graines que nous avons envisagées sont à peu près équivalentes.

Tableau I

Nature de l'huile	0°	18°	26°	99°5
A	0,973	0,962	0,956	0,907
B	0,973	0,962	0,956	0,907
C	0,972	0,961	0,955	0,904
D	0,974	0,962	0,956	0,906
E	0,973	0,962	0,955	0,907

2° Nous avons examiné l'influence que le vieillissement par chauffage à l'air exerce sur la densité de l'huile de ricin. Le tableau II donne les densités à diverses températures pour une huile de ricin fraîche du type aviation et pour la même huile chauffée au contact de l'oxygène dans une étuve à 100° pendant 190 heures.

Tableau II

Température	Huile fraîche	Huile vieillie
0°	0,974	0,987
18°	0,962	0,975
26°	0,956	0,970
99°5	0,903	0,918

On voit que le vieillissement de l'huile provoque un accroissement de la densité.

Coefficient de dilatation

Nous avons calculé le coefficient de dilatation de

divers échantillons d'huile de ricin par l'application de la formule

$$k = \frac{d_0 - d}{d_0 t}$$

où d désigne la densité à t° et d_0 la densité à 0° . Nous avons étudié à ce point de vue une huile de ricin fraîche type aviation et la même huile chauffée au contact de l'oxygène dans une étuve à 100° pendant 190 heures. Le tableau III donne les coefficients de dilatation de ces deux échantillons d'huile entre 0° et 26° et entre 0° et $99^\circ 5$.

Tableau III

Température	Huile fraîche	Huile vieillie
0° à 26°	0,00073	0,00065
0° à $99^\circ 5$	0,00079	0,00070

On voit que le vieillissement entraîne une diminution du coefficient de dilatation de l'huile.

Viscosité à diverses températures

Pour déterminer les viscosités nous avons employé le plus souvent le viscosimètre Beaume-Vigneron. L'opération consiste à mesurer avec précision, au moyen d'un chronomètre donnant le cinquième de seconde, le temps d'écoulement d'un volume déterminé d'huile dans un tube capillaire, sous l'influence de la pesanteur. Etant donné que la viscosité varie

d'une manière très rapide en fonction de la température, il est indispensable d'effectuer les mesures à une température connue et rigoureusement constante à un dixième de degré près.

A 26° nous avons utilisé un thermostat de Kôhler parfaitement réglé. Pour d'autres températures nous avons utilisé l'ébullition de divers liquides (acétone, éther, benzène, eau), contenus dans la jaquette thermostatique du viscosimètre Beaume-Vigneron.

Le mode opératoire est très simple. Un volume de 20 cm³ environ de l'huile à examiner est introduit dans un gros tube à essai disposé dans le bain à température constante. On ferme avec un bouchon que traversent un thermomètre et le tube viscosimètre. Celui-ci, constitué par une tige capillaire exactement calibrée que surmonte une boule, est muni de trois repères. Les repères supérieur et moyen délimitent le renflement qui mesure le volume constant de l'huile dont on détermine la durée d'écoulement; les repères moyen et inférieur délimitent la longueur utile du tube viscosimétrique. Dans le montage de l'appareil on a soin d'enfoncer bien verticalement dans l'huile la base du thermomètre et du tube viscosimétrique et de faire coïncider le repère inférieur du tube avec le niveau de l'huile.

On fait monter par aspiration l'huile dans le tube viscosimétrique jusqu'au dessus du repère supérieur. On la laisse descendre et on déclanche le chrono-

mètre dès que le premier repère est atteint. On observe l'écoulement du liquide et on arrête le chronomètre au moment précis où le repère moyen situé au-dessous du renflement est atteint par la base du ménisque. On note le temps d'écoulement et on recommence la détermination jusqu'à ce que deux mesures successives coïncident.

La viscosité absolue η est fournie par l'expression :

$$\eta = k d t$$

k étant une constante de l'appareil, d la densité de l'écoulement en secondes. Tous les résultats qui sont indiqués par la suite sont évalués en l'unité absolue de viscosité (poise).

1° Nous avons déterminé à diverses températures les viscosités des huiles de ricin préparées par nous avec des graines de diverses provenances. Le tableau IV donne les résultats obtenus sur ces diverses huiles.

Tableau IV

Nature de l'huile	26°	33°5	53°	78°	99°5
Russie.	6,19	3,30	1,11	0,37	0,17
Maroc.	6,21	3,65	1,08	0,37	0,18
Mozambique	6,17	3,35	1,06	0,35	0,16
Bombay.	6,12	3,44	1,08	0,40	0,17
Dahomey.	6,25	3,48	1,09	0,35	0,17

On voit que la nature des graines utilisées pour la préparation de l'huile n'influe pas sensiblement sur sa viscosité.

2° Nous avons fait de nombreuses expériences pour comparer l'influence qu'exerce le vieillissement sur la viscosité de l'huile de ricin. Le tableau V donne la viscosité η à 26° d'une huile de ricin fraîche type aviation et de la même huile différemment vieillie.

Tableau V

Nature de vieillissement.	η à 26°
Huile fraîche	6,15
Huile chauffée 15 heures, 140° au contact de cuivre.	7,87
Huile chauffée 30 heures, 140° au contact de cuivre.	8,47
Huile chauffée 30 heures, 140° au contact d'acier.	14,24
Huile chauffée 335 heures à 120°	24,31
Huile chauffée 90 heures à 140°, au contact de cuivre	25,55
Huile chauffée 186 heures à 120° et 72 heures à 140°	27,3
Huile chauffée 188 heures à 140°	40,3
Huile chauffée 60 heures à 140°, au contact d'acier.	41,5
Huile chauffée 192 heures	49,8

On voit que le vieillissement entraîne un accroissement important de la viscosité. Les mesures de viscosité permettent donc de suivre aisément et de caractériser d'une manière précise le vieillissement des huiles de ricin.

3° Nous avons étudié la viscosité de l'huile de ricin à des températures variant d'une manière continue au moyen du viscosimètre de M. Lecomte du Noüy. Cet appareil se compose de deux cylindres coaxiaux séparés par un intervalle très petit; le cylindre extérieur tourne avec une vitesse constante

et faible. Le cylindre intérieur est suspendu par un fil de galvanomètre et porte un miroir grâce auquel la mesure de l'angle de rotation peut se faire d'une manière très précise par une méthode optique. Cet angle est sensiblement proportionnel au coefficient de viscosité du milieu interposé entre les deux cylindres. Le cylindre extérieur plonge dans un bain dont la température peut s'élever progressivement grâce à un dispositif de chauffage électrique et dont le refroidissement spontané est très lent. Ainsi avons-nous pu suivre jusqu'à 100° la viscosité en fonction de la température d'échantillons d'huile de ricin différemment vieillies.

Les déviations du petit miroir porté par le fil de suspension du cylindre intérieur étaient mesurées par les déplacements d d'un spot lumineux sur une échelle graduée située à un mètre du miroir. En désignant par α l'angle de rotation on a :

$$\operatorname{tg} 2 \alpha = \frac{d}{100},$$

d désignant la déviation en centimètres.

La constante de l'appareil a été déterminée par des mesures effectuées sur une huile étalonnée qui a été aimablement mise à notre disposition par M. Weiss, Directeur de l'Ecole des Pétroles à Strasbourg. Le tableau VI donne pour diverses températures 1° les valeurs de d ; 2° celles de α ; 3° celles de la viscosité absolue η déduites de la courbe d'étalonnage; 4° ie.

coefficient $k = \eta : \alpha$ permettant de déduire la valeur de η de celles de α et définissant la constante du viscosimètre.

Tableau VI

t°	d	α	η	k
15°2	10,1	0,050	3,20	64
18°	8	0,040	2,68	67
20°4	6,6	0,033	2,23	67

Nous avons adopté pour k la valeur 66.

Le tableau VII représente les résultats des mesures de viscosité faites sur une huile de ricin type aviation non vieillie.

Tableau VII

t°	d	α	η
16°2	39,5	0,1882	12,42
17°2	36	0,1728	11,4
21°	27	0,1316	8,64
23°	24	0,1174	7,72
26°8	17	0,0842	5,54
29°	15,5	0,0723	4,75
32°4	13,5	0,0673	4,12
37°9	9	0,045	2,97
45°	6,5	0,0325	2,11
50°4	5,5	0,0275	1,78
60°	4	0,020	1,32
70°5	2	0,010	0,66
80°	1	0,005	0,33
90°8	0,7	0,0035	0,19
100°	0,7	0,0035	0,19

Le tableau VIII donne les résultats relatifs à l'huile de ricin vieillie 335 heures à 120° sous l'influence d'une lampe de 60 watts; l'huile étant très visqueuse l'appareil n'a pu permettre de faire des mesures à des températures inférieures à 38°6.

Tableau VIII

t°	d	α	η
38°6	43,5	0,203	13,3
47°4	24	0,1174	7,72
54°	16	0,0794	5,21
61°	11	0,055	3,63
70°	6,8	0,034	2,20
80°	4,2	0,021	1,30
90°	3	0,015	0,90
100°	2,3	0,011	0,72

Le tableau IX donne les résultats relatifs à l'huile de ricin vieillie 188 heures à 140° sous l'influence d'une lampe de 100 watts.

Tableau IX

t°	d	α	η
45°4	44,3	0,2093	13,79
50°5	28,3	0,1377	9,04
61°4	15,7	0,0779	5,08
70°	10,4	0,051	3,36
79°6	6,8	0,034	2,24
90°	4,5	0,0225	1,45
100°	3,1	0,0155	0,99

Le tableau X donne les résultats relatifs à l'huile de ricin vieillie 192 heures à 140° sous l'influence d'une lampe de 100 watts.

Tableau X

t°	d	α	η
50°6	41	0,1946	12,80
60°	21,5	0,1056	6,93
70°4	13,5	0,0675	4,42
84°4	7,8	0,039	2,57
90°	6,1	0,0305	1,98
100°	4,5	0,0225	1,45

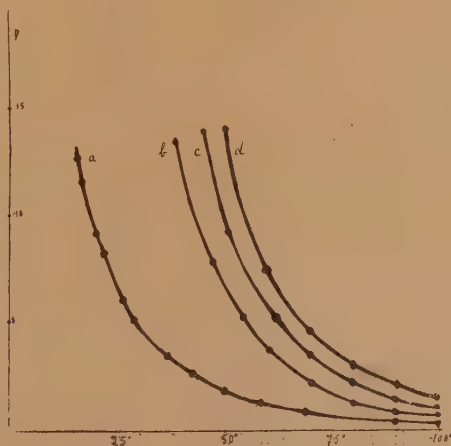


Fig. 1.

- a) Huile de ricin, type aviation.
- b) Huile de ricin, type aviation, vieillie 335 h. à 120°.
- c) Huile de ricin, type aviation, vieillie 188 h. à 140°.
- d) Huile de ricin, type aviation, vieillie 192 h. à 140°.

La figure 1 représente les courbes de viscosité de ces diverses huiles. Ces courbes montrent qu'au fur

et à mesure que l'huile vieillit non seulement la viscosité croît mais encore la courbe de viscosité devient plus rapidement descendante en fonction de la température Or on sait qu'on apprécie une huile de graissage d'autant plus qu'elle perd moins de viscosité quand la température augmente. A ce point de vue le vieillissement d'une huile de ricin a donc pour effet d'en diminuer les qualités lubrifiantes.

Mesure de l'indice de réfraction

Nous avons mesuré l'indice de réfraction de l'huile de ricin au moyen du réfractomètre de Abbe qui permet d'opérer à diverses températures et sur une quantité très petite de substance.

1° Le tableau XI donne les indices de réfraction à diverses températures pour des huiles de ricin préparées à partir de graines de provenances différentes.

Tableau XI

Nature de l'huile	18°	20°	25°	30°	35°
Russie	1,4793	1,4785	1,4765	1,4748	1,4727
Maroc	1,4795	1,4787	1,4768	1,47485	1,47245
Mozambique.	1,4795	1,47835	1,4766	1,47455	1,4726
Bombay.	1,4792	1,4784	1,47655	1,4745	1,4725
Dahomey	1,47945	1,47865	1,4765	1,4745	1,4732

On voit que la nature des graines utilisées pour la préparation de l'huile n'influe pas sensiblement sur les valeurs de l'indice de réfraction.

2° Le tableau XII donne à diverses températures les indices de réfraction d'une huile de ricin fraîche type aviation et de la même huile vieillie au contact de l'oxygène pendant 190 heures à une température de 100°.

Tableau XII

Température	Huile fraîche	Huile vieillie
15°	1,48075	1,48195
18°	1,4795	1,48075
23°	1,4777	1,4785
30°	1,4750	1,4762
35°	1,47275	1,4736
40°	1,47125	1,47245
50°	1,46775	1,4689

Le vieillissement de l'huile par chauffage entraîne un accroissement de son indice de réfraction à diverses températures. Bien que la variation ne porte que sur les chiffres de la troisième décimale, on peut cependant l'apprécier très aisément au moyen du réfractomètre, en sorte que la mesure de l'indice de réfraction à une température donnée permet de suivre et de caractériser le vieillissement de l'huile de ricin.

Conclusion

1° Les mesures rapportées dans ce chapitre montrent que des huiles de ricin fraîches préparées avec des graines de diverses provenances ont à une tem-

pérature donnée des valeurs très voisines de la densité, de la viscosité, de l'indice de réfraction.

2° Un vieillissement par chauffage prolongé en présence d'air ou d'oxygène entraîne un accroissement notable de ces diverses constantes physiques. La mesure, à une température donnée, de la densité, de la viscosité ou de l'indice de réfraction permet donc de reconnaître et de caractériser le vieillissement de l'huile de ricin.

3° L'accroissement de densité, de viscosité, d'indice de réfraction obtenu par un chauffage prolongé de l'huile en présence d'oxygène ou d'air conduit à admettre qu'un tel vieillissement s'accompagne d'une polymérisation de quelques unes des substances définies entrant dans la constitution de l'huile de ricin.

Chapitre IV

PROPRIETES CAPILLAIRES

Tension superficielle

Les phénomènes de graissage reposent sur la formation d'un film au contact des pièces dont on veut favoriser la lubrification. La facilité d'étalement d'un corps étant en relation avec la tension superficielle, il était intéressant de mesurer avec précision cette propriété chimique de l'huile de ricin et de suivre les modifications qu'elle éprouve sous l'influence du vieillissement.

Nous avons utilisé pour sa mesure le tensiomètre de M. Lecomte du Noüy. Cet appareil met en œuvre la méthode dite d'arrachement : un anneau étant posé à la surface d'un liquide, il faut, pour l'en arracher, exercer une certaine force proportionnelle à la tension superficielle et à la longueur du contour qui entre en contact avec la surface liquide. Pour un anneau dont la circonférence a une longueur l , l'arrachement se produit pour une force f telle que l'on ait :

$$f = A \gamma l$$

où A désigne la tension superficielle. D'où :

$$A = \frac{f}{2 l}$$

Si on évalue la force f en dyne et la longueur l en centimètre, la tension superficielle est évaluée en unités C. G. S., c'est-à-dire en dyne par centimètre.

Dans l'appareil mis au point par M. Lecomte du Noüy on emploie, pour faire équilibre à la tension superficielle et arracher l'anneau, la torsion d'un fil d'acier préalablement étalonné : la force de tension mise en jeu est alors lue directement sur un cadran gradué.

Les lectures étant rapides, l'appareil permet d'opérer à des températures différentes. Pour cela, il nous a suffi d'entourer la capsule contenant l'huile d'un dispositif calorifugé en liège. L'ensemble de la capsule et du calorifuge étant chauffés à la température à laquelle on désirait opérer, on le portait sur l'appareil et on faisait la mesure de tension superficielle en ayant soin de relever la température avant et après la lecture. On supposait la lecture faite à la température moyenne qui ne s'écartait jamais que de quelques dixièmes de degré des températures relevées avant et après l'expérience.

Le tableau XIII donne à diverses températures les tensions superficielles A pour une huile de ricin type aviation non vieillie et pour une huile de ricin utilisée en pharmacie.

Tableau XIII

t	Huile d'aviation	A Huile pharmacie
0°	40,5	40,7
10°	39,7	39,5
20°	38,5	38,3
30°	37,5	37,4
40°	36,6	36,6
50	35,9	35,7
60°	35,2	35
70°	34,5	34,3
80°	33,8	33,6
90°	33,1	33
100°	32,3	32

Les valeurs de la tension superficielle variant avec la température, dans nos déterminations de la tension superficielle d'huiles différemment vieilles nous avons toujours opéré à une température rigoureusement constante.

Le tableau XIV donne pour des huiles de ricin différemment vieilles la tension superficielle A à la température de 24°.

Tableau XIV

Vieillissement de l'huile.	A
Huile fraîche	37,9
Huile vieillie 15 heures à 140° au contact de cuivre	38,2
Huile vieillie 30 heures à 140° au contact de cuivre	38,6
Huile vieillie 30 heures à 140° au contact d'acier	38,9
Huile vieillie 90 heures à 140° au contact de cuivre	39,4
Huile vieillie 60 heures à 140° au contact d'acier	39,8

On voit que la tension superficielle croît légèrement avec le degré de vieillissement de l'huile de ricin. Toutefois les variations de tension superficielle ne sont jamais très considérables et la mesure de cette constante physique ne paraît pas particulièrement apte à apprécier le vieillissement des huiles de ricin.

Tension interfaciale entre l'huile de ricin et diverses solutions salines

Nous nous sommes demandé si le vieillissement de l'huile de ricin ne se traduirait pas par une variation plus ou moins considérable de la tension interfaciale qu'elle présente au contact de diverses solutions salines. Les mesures ont été faites avec un tensiomètre ordinaire de Lecomte du Noüy; la solution saline étant introduite dans une petite cuve et l'anneau plongeant dans la solution, on superpose avec précaution l'huile de ricin à la solution et on détermine de la même manière que pour la mesure des tensions superficielles ordinaires la force nécessaire pour arracher l'anneau de la surface de séparation de la solution saline et de l'huile. Le tableau XV donne pour une huile de ricin ordinaire les tensions interfaciales en dyne par centimètre au contact de solutions de KNO_3 , KCl , $NaCl$, NH_4Cl , $BaCl_2$, K_2SO_4 , $AlCl_3$, H_2SO_4 et HCl de diverses normalités, les mesures étant effectuées à la température de 20° .

Tableau XV

Concen- trations	K NO ³	K Cl	Na Cl	NH ⁴ Cl	K ² SO ⁴	BaCl ²	AlCl ³	H Cl	H ² SO ⁴
3 N (1)	»	23,7	23,5	20,7	»	»	23,4	18	19
2 N	20,2	21,9	22	19,8	19,8	23,2	21,8	»	»
N	19,6	19,2	19,6	19,1	19	21,6	20,4	»	»
N/5	»	»	»	»	»	18,8	»	»	»
0	18	18	18	18	18	18	18	18	18

On voit que pour les diverses solutions salines envisagées prises sous la même normalité, les tensions interfaciales ne dépendent pas sensiblement de la nature du sel; au contact des solutions acides, la tension interfaciale est approximativement la même qu'au contact de l'eau. Au contact de solutions alcalines telles que CO³ Na², les tensions interfaciales sont très faibles, comme le montrent les valeurs du tableau XVI.

Tableau XVI

	Tension interfaciale
CO ³ Na ² N	2,8
» N/10	4
» N/100	8,9
» N/500	11

Afin de nous rendre compte d'une influence du vieillissement nous avons fait quelques mesures au contact d'une solution de K Cl de diverses normalités

(1) Pour des sels de métaux bi ou trivalents, la solution normale correspond au poids moléculaire divisé par la valence du métal.

1° sur une huile de ricin d'aviation non vieillie (échantillon A); 2° sur la même huile vieillie 4 heures à 200° (échantillon B); 3° sur la même huile vieillie 11 heures à 200° (échantillon C); 4° sur la même huile vieillie un an dans une étuve à 100° en flacon bouché (échantillon D).

Tableau XVII

	A	B	C	D
K Cl 3 N	23,7	18	15,8	9
2 N	21,9	15,7	13,6	8,7
N	19,2	15	13	8
eau pure	18	14	12,8	7,7

On voit que le vieillissement se traduit par un abaissement considérable de la tension interfaciale de l'huile au contact des solutions envisagées, l'écart allant en croissant avec la concentration en K Cl mais étant encore très appréciable au contact de l'eau.

Ascension capillaire des huiles de ricin dans des bandes de papier filtre

Dans de petites cuves contenant de l'huile on plonge l'extrémité inférieure d'une bande de papier filtre sans cendre de 1,5 cm. de large fixée verticalement à une potence et maintenue tendue par un petit contre-poids en verre. La bande de papier a été divisée préalablement en centimètres et millimètres.

L'huile s'élève lentement et on note l'ascension à intervalles réguliers (par exemple toutes les 24 heures).

Influence de quelques facteurs. — Nous avons tout d'abord cherché à déterminer quelques uns des facteurs susceptibles d'influencer ce phénomène. Pour nous rendre compte d'une action possible de l'humidité nous avons comparé l'ascension obtenue 1° avec une huile et un papier parfaitement desséchés, les mesures étant faites sous une cloche dont l'atmosphère était maintenue sèche par une cuve contenant de l'acide sulfurique; 2° avec une huile et un papier saturés d'humidité par un séjour dans une atmosphère humide, les mesures étant faites sous une cloche saturée d'eau. L'ascension est nettement moindre pour l'huile et le papier humides. Aussi pour avoir des résultats comparables nous nous sommes toujours astreints à opérer avec une huile et un papier parfaitement desséchés et sous une cloche dont l'atmosphère était sèche.

Enfin la vitesse d'ascension de l'huile n'est pas constante, elle varie avec le temps. Elle est beaucoup plus rapide le premier jour que le deuxième, le second que le troisième, et ainsi de suite.

Influence du vieillissement de l'huile

La hauteur d'ascension est nettement influencée

par le vieillissement de l'huile de ricin, comme le montrent les mesures que nous avons faites sur divers échantillons d'huiles différemment vieilles.

- A) Huile de ricin d'aviation ;
- B) Huile de ricin d'aviation chauffée 15 heures à 140° au contact de cuivre ;
- C) Huile de ricin d'aviation chauffée 30 heures à 140° au contact de cuivre ;
- D) Huile de ricin d'aviation chauffée 30 heures à 140° au contact d'acier ;
- E) Huile de ricin d'aviation chauffée 90 heures à 140° au contact de cuivre ;
- F) Huile de ricin d'aviation chauffée 60 heures à 140° au contact d'acier.

Le tableau XVIII donne en fonction du temps les hauteurs d'ascension pour ces diverses huiles.

Tableau XVIII

Temps	A	B	C	D	E	F
1 jour	2,3 cm.	1,8 cm.	1,8 cm.	1,4 cm.	1 cm.	0,9 cm.
2 —	3,5	2,8	2,7	2	1,4	1,3
3 —	4,3	3,5	3,5	2,5	1,8	1,7
4 —	4,9	4	4	2,9	2,1	1,9
5 —	5,5	4,5	4,5	3,2	2,4	2,1
7 —	6,2	5,2	5,1	3,6	2,7	2,4
8 —	6,6	5,5	5,4	3,8	2,8	2,5
9 —	7	5,8	5,7	4	2,9	2,6
10 —	7,4	6,2	6	4,2	3,1	2,7
11 —	7,8	6,6	6,3	4,3	3,2	2,8
16 —	9,1	7,6	7,1	4,8	3,6	3

Nous avons cherché s'il n'existerait pas de relation entre les poids moléculaires M, la viscosité η ou la tension superficielle A de ces diverses huiles et leur ascension capillaire. Le tableau XIX donne les valeurs de ces différentes déterminations et les hauteurs d'ascension H de ces huiles au bout de trois jours.

Tableau XIX

	H	M	η à 26°	A
A	4,3 cm.	760	5,9	37,9
B	3,5	805	7,87	38,2
C	3,5	875	8,47	38,6
D	2,5	930	14,24	38,9
E	1,8	1105	25,55	39,4
F	1,7	1195	41,53	39,8

D'après les valeurs contenues dans le tableau XIX on voit que l'huile s'élève d'autant moins haut dans des bandes de papier filtre qu'elle possède une viscosité et un poids moléculaire plus grands.

Coefficient d'étalement

Le coefficient d'étalement de l'huile de ricin par rapport à l'eau constitue une constante importante du point de vue du graissage. On admet en effet qu'il varie dans le même sens que le coefficient d'étalement par rapport aux métaux (1).

(1) BOGUE : *Chimie Colloïdale*, p. 164. Hermann, Paris, 1928.

Le coefficient d'étalement d'un liquide A par rapport à un liquide B est donné par la formule :

$$S = \gamma^A - (\gamma^B + \gamma^{AB})$$

où γ^A et γ^B désignent les tensions superficielles de A et B et γ^{AB} la tension interfaciale entre les liquides A et B.

Nos mesures ont été faites à 23° à l'aide du tensiomètre de Lecomte du Nouÿ et ont porté sur des huiles de ricin de diverses provenances : huile de ricin d'aviation, huiles de ricin de Dahomey, de Mozambique, de Bombay, du Maroc, de Russie. Comme tension superficielle de l'eau nous avons adopté $\gamma^A = 73,4$ dynes par centimètre. Le tableau XX résume nos déterminations.

Tableau XX

Nature de l'huile	γ^A	γ^{AB}	S
Huile de ricin d'aviation.....	38,1	18	17,3
— de Mozambique.....	38,3	15,8	19,3
— de Bombay.....	38,1	15,8	19,5
— de Russie.....	38,2	14,6	20,6
— de Dahomey ...	38,1	14,6	20,7
— du Maroc.....	37,7	15	20,7

Les coefficients d'étalement sont très voisins de 20. Lorsque l'huile est altérée par un chauffage prolongé la valeur de son coefficient d'étalement augmente comme le montrent les mesures effectuées sur une huile d'aviation différemment vieillie et rapportées dans le tableau XXI.

Tableau XXI

	γ^B	γ^{AB}	S
Huile non vieillie	38,1	18	17,3
Huile vieillie 38 jours à 100° . .	38,2	11,8	23,4
Huile vieillie 95 jours à 100° . .	38,4	10,3	24,7
Huile vieillie 75 jours à 100° . .	38,5	10	24,9
Huile vieillie 365 jours à 100° .	39	8	26,4

Travail d'adhésion. — Une autre constante importante à connaître, du point de vue du graissage, est celle qu'on désigne souvent sous le nom de travail d'adhésion T_A , ou travail nécessaire pour séparer 1 cm² de l'intersurface **a b** entre l'huile et l'eau, et qui est donné par la formule de Dupré :

$$T_A = \gamma^A + \gamma^B - \gamma^{AB}$$

puisque les surfaces **a** et **b** disparaissent et que l'intersurface **a b** prend naissance.

Les mesures faites sur des huiles de ricin de diverses provenances ont fourni comme valeurs du travail d'adhésion celles indiquées dans le tableau XXII.

Tableau XXII

Nature de l'huile	T_A
Huile de ricin type aviation	93,5
— de Bombay	95,7
— de Mozambique	95,9
— du Maroc	96,1
— de Dahomey	96,9
— de Russie	97

Pour des huiles de ricin fraîches, le travail d'adhésion ne varie pas sensiblement avec la provenance de l'huile. Lorsque l'huile est altérée par un chauffage prolongé au contact de l'air, les valeurs de son travail d'adhésion croissent comme le montrent les résultats du tableau XXIII.

Tableau XXIII

	<u>T_A</u>
Huile non vieillie	93,5
Huile vieillie 38 jours à 100°	99,8
Huile vieillie 75 jours à 100°	101,5
Huile vieillie 95 jours à 100°	101,9
Huile vieillie 365 jours à 100°	104,4

Chapitre V

ACIDITÉ

Pour être utilisée comme lubrifiant l'huile de ricin doit être presque neutre sinon elle attaque les métaux au contact desquels elle se trouve dans les moteurs. Cependant elle n'est jamais rigoureusement neutre car au cours de sa fabrication il se forme toujours par hydrolyse un peu d'acide ricinoléique. De nombreuses méthodes chimiques et physiques ont été mises en œuvre en vue d'obtenir une huile débarrassée de tout acide gras libre. Les procédés chimiques de neutralisation qui reposent sur la formation d'un savon alcalin ou sur la combinaison des acides gras libres avec une base organique ne semblent pas susceptibles de fournir un produit rigoureusement neutre, ni exempt de traces de savon (1). Les meilleurs résultats ont été obtenus par les méthodes physiques et en particulier par l'action des substances absorbantes telles que terre à foulon, terre de pipe, terre d'infusoires, gel de silice, alumine calcinée,

(1) M. Th. FRANÇOIS : *Sur la neutralisation des huiles de ricin*. C. R., t. 190, p. 1.308 ; 1930.

noir activé urbain, charbon animal lavé, etc., qui fixent la plupart des molécules acides.

Cependant les acides gras libérés contenus dans l'huile de ricin se trouvent fortement retenus par les glycérides neutres à la faveur des fonctions alcool, secondaire qu'ils contiennent et il n'existe pas de méthode permettant de réaliser une séparation absolue. Mlle François (1) a montré que la petite quantité d'acide ricinoléique libérée au cours de la fabrication de l'huile se transforme partiellement au cours d'une longue période de repos ou sous l'action de la chaleur pour donner des produits cycliques neutres et des acides polyricinoléiques résultant de la cyclisation de l'acide alcool par estérification interne (lactone) ou par interaction des fonctions acide et alcool de plusieurs molécules (lactides).

S'il est difficile d'obtenir une huile de ricin rigoureusement neutre, on ne saurait cependant tolérer que son acidité dépasse une certaine valeur relativement assez faible, voisine de 2,5 pour 100 en acide oléique. Cette limite d'acidité a été fixée par le Cahier des charges des fournitures de l'aviation, car on a reconnu qu'au dessus de cette limite les huiles constituaient de mauvais lubrifiants et attaquaient les métaux au contact desquels elles se trouvaient.

Dans ce chapitre nous allons passer en revue les

(1) M. Th. FRANÇOIS : *Sur l'acidité de l'huile de ricin*. C. R., t. 194, p. 371 ; 1932.

diverses méthodes qu'on pourrait mettre en œuvre pour apprécier rapidement l'acidité de l'huile de ricin :

1° Mesure classique de l'indice d'acide par une méthode volumétrique;

2° Détermination du coefficient p_H d'eau ayant séjourné au contact de l'huile;

3° Evaluation de l'acidité par une méthode de chimie capillaire.

Indice d'acide

La détermination de l'indice d'acide par une méthode volumétrique est une technique que l'on trouve décrite dans tous les traités relatifs à l'étude des huiles. Elle consiste à évaluer le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser 1 gramme d'huile en présence de bleu alcalin 6 B comme réactif coloré.

On dissout un poids connu d'huile dans l'alcool à 95° et on mesure l'acidité au moyen d'une solution alcoolique de KOH $N/10$ en présence de bleu alcalin 6 B. La technique n'offre aucune difficulté dans le cas d'une huile fraîche, mais avec une huile fortement vieillie dont la coloration est foncée, il est souvent très malaisé d'apprécier le virage du réactif coloré qui passe du bleu lorsque le milieu est acide au rouge lorsqu'il est neutre.

Le tableau XXIV donne pour divers échantillons

d'huile de ricin type aviation différemment vieillis
l'indice d'acide.

Tableau XXIV

Nature de l'huile	Indice d'acide
Huile d'aviation	2,60
Huile d'aviation chauffée 22 jours à 100°	4,90
Huile d'aviation chauffée 8 jours à 140° dans le vide.	5,86
Huile d'aviation chauffée 8 jours à 140° dans l'azote.	6,21
Huile d'aviation chauffée 30 jours à 100° dans l'air.	6,66
Huile d'aviation chauffée 8 jours à 140° dans l'air.	6,84
Huile d'aviation chauffée 365 jours à 49° dans l'air.	7,12
Huile d'aviation chauffée 8 jours à 140° dans l'oxy- gène	9,72

D'après ces valeurs on constate que le vieillisse-
ment de l'huile de ricin entraîne un accroissement
très net de l'indice d'acide et par suite que cette aci-
dité peut servir à caractériser le vieillissement.

Indice p^H d'eau agitée avec l'huile

Nous nous sommes demandé si on ne pourrait pas
apprécier l'acidité de l'huile en déterminant l'indice
 p^H d'eau ayant été agitée avec l'huile pendant un
temps déterminé. Un certain volume d'eau bidistillée
préalablement bouillie pour éliminer les gaz dissous
et utilisée à la température d'environ 80° est agitée
pendant dix minutes avec un certain volume d'huile
dont elle dissout les acides gras libres et en particu-
lier l'acide ricinoléique; la détermination du coeffi-

cient p_H de cette eau traduit très simplement l'acidité de l'huile utilisée.

On pourrait mesurer le coefficient p_H en faisant usage d'indicateurs colorés. En réalité cette méthode ne serait pas très précise et dans le cas présent les traces d'huile qui, même après centrifugation, communiquent à l'eau une certaine opalescence fausseraient les résultats.

Nous avons employé l'électrode à quinhydrone, d'une manipulation facile et rapide, qui fournit en quelques minutes des résultats d'une précision très suffisante.

Rappelons que pour mesurer l'indice p_H d'une solution acide on y ajoute de la quinhydrone de manière à constituer une solution de quinhydrone de concentration 0.005 N. On y plonge une lame de platine nu (non platiné) et on mesure la différence de potentiel aux extrémités de la chaîne :

Platine;

Solution + quinhydrone;

Electrode au calomel;

Platine.

L'électrode au calomel est constituée par du mercure surmonté d'une couche de calomel et d'une solution de K Cl saturée. Un siphon établit la communication de l'électrode à calomel avec un vase contenant une solution de K Cl saturée. Ce vase est lui-

même mis en communication avec le récipient contenant la solution à étudier additionnée de quinhydrone dans laquelle plonge une lampe de platine.

Le p_H de la solution à étudier est donné par la formule :

$$p_H = \frac{0,7042 - \xi - E_o}{0,00019837 T}$$

E_o désignant la force électromotrice de l'électrode au calomel dont la valeur est connue aux différentes températures, ξ la différence de potentiel mesurée et T la température absolue.

Pour une eau de p_H égal à 5,82, nous avons trouvé, après contact avec une huile non altérée, les résultats suivants :

$$\begin{aligned} 25 \text{ cm}^3 \text{ d'huile} + 50 \text{ cm}^3 \text{ d'eau} : p_H &= 5,66 \\ 50 \text{ cm}^3 \text{ d'huile} + 50 \text{ cm}^3 \text{ d'eau} : p_H &= 5,37 \end{aligned}$$

Pour une huile non altérée l'acidité communiquée à l'eau par agitation est donc assez faible; la valeur du coefficient p_H pour l'eau agitée avec l'huile fraîche ne diffère pas beaucoup de celle relative à l'eau utilisée.

Dès que l'huile vieillit la valeur du coefficient p_H qu'elle communique à l'eau est nettement plus faible et cela d'autant plus que l'huile est plus altérée. Avec une huile vieillie par chauffage à l'étuve à 50° dans des flacons pleins d'oxygène pendant 44 jours la valeur du coefficient p_H obtenue par agitation de

25 cm³ d'huile avec 50 cm³ d'eau a été de 4,37. Avec une huile vieillie 21 jours à 100° dans une atmosphère d'oxygène la valeur du p_H a été de 4,80. La diminution du coefficient p_H communiqué à l'eau par une huile vieillie indique un accroissement notable de l'acidité sous l'influence du vieillissement.

Toutefois la méthode ne nous paraît pas devoir être d'un emploi commode dans un laboratoire d'essai, les résultats obtenus dépendant notablement de l'acidité initiale de l'eau, de la durée de l'agitation avec l'huile, de la température à laquelle a été pratiquée l'agitation, etc.

Mesure de l'acidité par une méthode de chimie capillaire

Principe de la méthode. — Donnan (1), en 1899, a montré que la tension superficielle entre l'eau et un liquide organique non miscible à l'eau (pétrole, benzène, huile de vaseline, etc.) est abaissée dans des proportions énormes par la présence de traces d'alcali dans la phase aqueuse lorsque le liquide organique tient en solution un acide gras supérieur comme l'acide stéarique, l'acide oléique ou un acide analogue.

Dubrisay a montré tout l'intérêt que présentait

(1) DONNAN, Zeis. f. phys. Chem. 31, 1899.

ce phénomène du point de vue analytique. Sous le nom de chimie capillaire (1), il a établi les bases d'une nouvelle méthode d'analyse physico-chimique qui lui a fourni des résultats extrêmement intéressants.

C'est cette méthode que nous nous sommes proposé d'adapter à l'étude du vieillissement de l'huile de ricin (2). La technique expérimentale à laquelle nous nous sommes arrêtés, inspirés par les travaux de M. Dubrisay, est très simple.

Technique expérimentale. — Une solution alcaline (solution de Na OH ou de $\text{CO}^3 \text{Na}^2$ dans l'eau) étant introduite dans une pipette de Duclaux dont l'extrémité plonge dans une solution d'huile de ricin dans le benzène, on détermine le nombre de gouttes correspondant à l'écoulement de 2 cm^3 5 de liqueur alcaline; ce nombre de gouttes renseigne sur la tension superficielle de la solution alcaline au contact de la solution d'huile dans le benzène.

Plus simplement, comme l'a indiqué Dubrisay, on peut enfermer la solution alcaline dans une burette (3) et mesurer le volume qui correspond à

(1) René DUBRISAY : *Etudes de chimie capillaire*; Comptes-rendus du Congrès des Sociétés savantes; 1926, Sciences.

(2) Indépendamment de nous et à peu près simultanément, M. George Arditti a proposé une technique très voisine pour l'étude du vieillissement de l'huile de paraffine. C. R., 20 avril 1931.

(3) La burette que nous avons utilisée a été étalonnée par

l'écoulement d'un nombre de gouttes toujours le même, par exemple 50 gouttes. C'est cette dernière technique que nous avons définitivement adoptée. Pour que les résultats obtenus soient concordants, il faut que l'écoulement soit très lent (1 goutte toutes les 20 secondes).

Influence de quelques facteurs. — Avant d'appliquer la méthode à l'étude du vieillissement de l'huile de ricin, nous avons examiné quelques uns des facteurs susceptibles d'influer sur la tension superficielle entre une solution alcaline et une solution d'huile de ricin dans le benzène.

1° INFLUENCE EXERCÉE PAR LA NATURE ET LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION ALCALINE. — Nous nous sommes demandé si on ne pourrait pas substituer sans inconvénient à la solution de soude N/1000, généralement adoptée par Dubrisay, une solution de carbonate de sodium qui aurait l'avantage de ne pas s'altérer au contact de l'air.

Nous avons déterminé le volume de 50 gouttes pour une solution d'huile de ricin à 10 p. 1000 et des solutions de soude et de carbonate de soude de diverses concentrations (Tableau XXV et XXVI).

comparaison avec une pipette de Duclaux. Pour un liquide fournissant avec la burette un volume de 50 gouttes égal à 5 cm³ 4, la pipette de Duclaux fournissait, pour un volume de 5 cm³, un nombre de gouttes égal à 46.

Tableau XXV

Titre de la solution de Na OH	Volume de 50 gouttes	
	Benzène pur	Solution d'huile 10 p. 1000
Eau pure.	10,15 cm ³	8,6 cm ³
Na OH N/2000	10,85	9,15
N/1000	10,85	9,10
N/500	10,80	7,85
N/250	10,55	5,76
N/100	10,50	3,3
N/10	9,76	0,025

Tableau XXVI

Titre de la solution de CO ³ Na ²	Volume de 50 gouttes	
	Benzène pur	Solution d'huile à 10 p. 1000
Eau pure	10,15 cm ³	8,60 cm ³
CO ³ Na ² N/2000	11,75	9,40
N/1000	11,60	9,30
N/500	11,60	9,20
N/250	11,55	8,66
N/100	11,25	6,80
N/10	11,05	4,40

Les résultats rapportés dans les tableaux XXV et XXVI montrent, d'une part, que la concentration en carbonate de sodium pour des solutions N/2000, N/1000, N/500 n'a pas grande influence sur le volume des gouttes et, d'autre part, que pour ces mêmes solutions, la substitution du carbonate de sodium à la soude ne modifie pas non plus beaucoup ce volume. Les solutions de carbonate de

sodium fournissant des résultats tout à fait comparables à ceux que donnent les solutions de soude, nous avons adopté dans nos recherches les solutions alcalines de carbonate de sodium d'un emploi plus commode.

2^o INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION BENZENIQUE D'HUILE DE RICIN. — Le tableau XXVII donne le volume V de 50 gouttes d'une solution aqueuse de carbonate de sodium N/500 s'écoulant dans des solutions d'huile de ricin dans le benzène de diverses concentrations; la concentration C de la solution benzénique est exprimée en grammes d'huile par 1000 cm³ de benzène.

Tableau XXVII

C	Volume de 50 gouttes
0 p. l.	11,6
2,5	10,4
5	9,7
7	9,5
10	9,20
13	8,9
15	8,9

Dans les limites où nous avons opéré le volume des gouttes diminue d'abord assez rapidement, puis de moins en moins vite et semble tendre vers une limite. Il y a intérêt à se placer dans la région où la tension superficielle varie peu et présente une valeur faible; nous avons habituellement utilisé dans nos essais d'huile de ricin des concentrations

d'huile dans le benzène de l'ordre de 10 p. 1000 qui correspondent à cette région.

Influence du vieillissement. — Nous avons étudié l'influence qu'exerce le vieillissement de l'huile de ricin sur le volume des gouttes. Le tableau XXVIII donne pour une solution de carbonate de sodium N/500 les volumes de 50 gouttes s'écoulant dans des solutions benzéniques de diverses concentrations C: 1° pour de l'huile de ricin fraîche (viscosité à 26° = 6,15 et indice d'iode = 85); 2° pour de l'huile de ricin vieillie par chauffage à 100° au contact de l'air pendant 38 jours (viscosité à 26° = 10,68 et indice d'iode = 71,7). Les résultats ont été représentés sur le graphique de la figure 2.

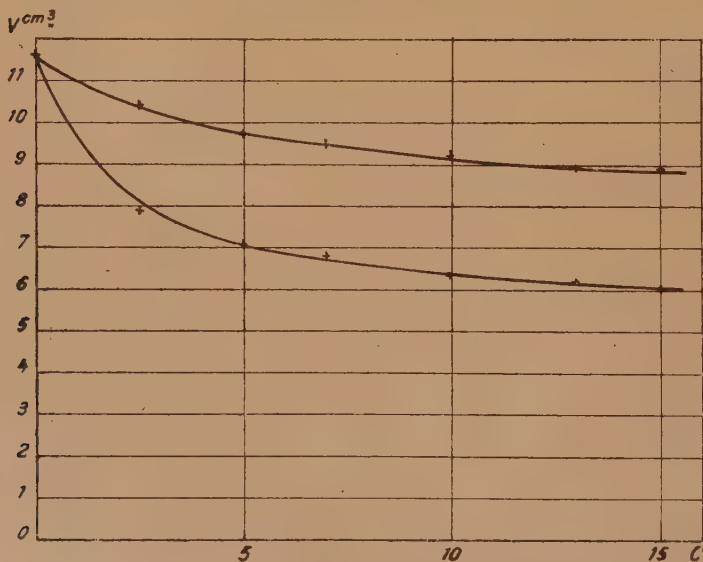


Fig. 2.

Tableau XXVIII

C	Volume de 50 gouttes		V-V'	V-V'
	Huile fraîche	Huile vieillie		V
	V	V'		V
—	—	—	—	—
0 p. l.	11,6	11,6	2,50	0,240
2,5	10,4	7,9	2,60	0,268
5	9,7	7,1	2,70	0,284
7	9,5	6,8	2,85	0,309
10	9,20	6,35	2,90	0,325
15	8,9	6		

On voit que l'écart V-V' des volumes de 50 gouttes pour l'huile de ricin fraîche et l'huile de ricin vieillie semble croître lentement avec la concentration de l'huile dans le benzène.

Influence d'addition d'un sel neutre au carbonate de sodium sur le volume des gouttes. — Nous avons recherché l'influence (tableau XXIX) que pourrait exercer l'addition, sous diverses concentrations, d'un sel neutre, tel que Na Cl, dans la solution de carbonate de sodium pour une huile de ricin fraîche (viscosité à 26° = 6,15 et indice d'iode = 85) et pour une huile de ricin vieillie (viscosité à 26° = 10,68 et indice d'iode = 71,7). (La concentration de l'huile dans le benzène était de 10 p. 1000.)

Tableau XXIX

Solution alcaline	Volume de 50 gouttes	
	Huile fraîche	Huile vieillie
CO^3Na^2 N/500	9,20 cm^3	6,35 cm^3
CO^3Na^2 N/500 + NaCl N/1000	8,85	5,90
» + » N/500	8,80	5,75
» + » N/250	8,80	5,70
» + » N/100	8,70	5,70

On voit par les résultats rassemblés dans le tableau XXIX que l'addition d'un sel neutre à la solution de CO^3Na^2 n'entraîne que des variations peu importantes de la tension superficielle entre cette solution et la solution benzénique d'huile de ricin.

Comparaison

entre l'étude du vieillissement de l'huile de ricin
par la méthode capillaire
et par la méthode d'analyse volumétrique

Pour légitimer l'emploi de la méthode capillaire dans l'étude du vieillissement de l'huile de ricin, il restait à comparer les résultats fournis par cette méthode avec ceux que donne la mesure directe de l'indice d'acide par l'analyse volumétrique suivant la technique indiquée précédemment.

Le tableau XXX donne pour divers échantillons d'huile : 1° l'indice d'acide (mg. de KOH nécessaires pour neutraliser 1 g. d'huile); 2° le volume de 50

gouttes de $\text{CO}_3 \text{Na}^2 \text{N}/500$ s'écoulant dans des solutions benzéniques d'huile à 10 p. 1000. On a fait figurer dans le tableau XXX le volume fourni par 50 gouttes de la solution carbonatée s'écoulant dans du benzène exempt d'huile et fait correspondre ce résultat à l'acidité 0.

Tableau XXX

Nature de l'huile	Indice d'acide	Volume de 50 gouttes
Benzène pur	0	11,6 cm ³
Huile d'aviation	2,60	9,20
Huile d'aviation vieillie	4,76	6,70
id.	5,18	6,30
id.	5,24	5,95
id.	6,66	5,60
id.	6,78	5,50
id.	7,12	4,65

Les résultats contenus dans le tableau XXX ont été représentés sur la figure 3. On voit que la méthode capillaire devient particulièrement intéressante pour l'évaluation des faibles acidités : 1° parce qu'elle permet d'opérer sur une quantité d'huile très faible et de suivre le vieillissement d'un échantillon au moyen de prélèvements insignifiants; 2° parce que la moindre acidité entraîne une variation très appréciable de la tension capillaire, facile à mesurer exactement.

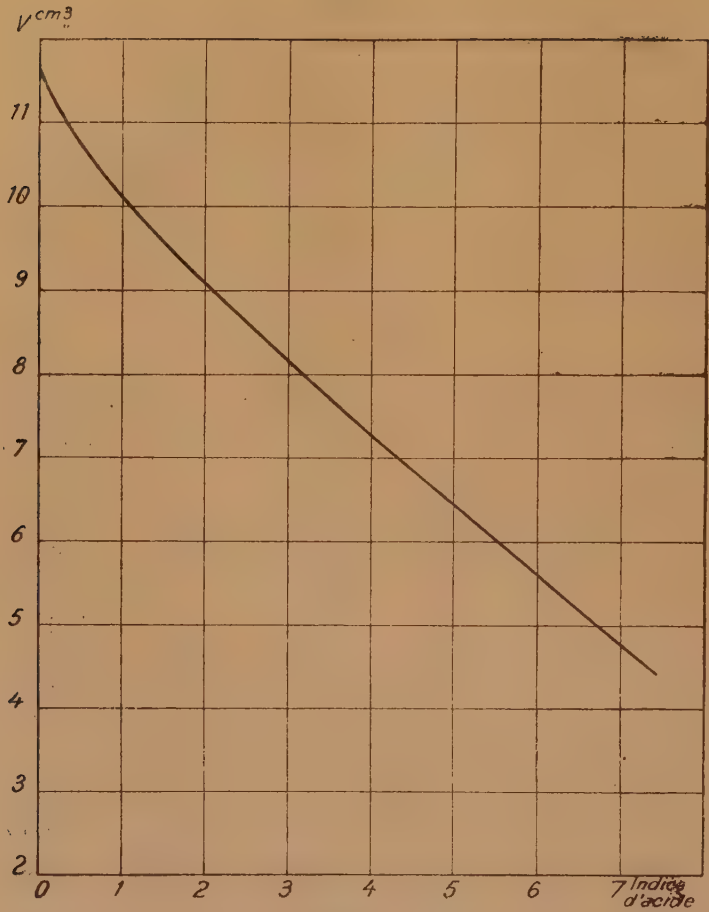


Fig. 3.

Evaluation des tensions superficielles par une méthode statique. — Nous nous sommes proposé de reprendre les résultats précédents en mesurant la tension superficielle au contact de la solution basique et de la solution d'huile dans le benzène (appelée quelquefois tension interfaciale entre les deux

liquides) par une méthode d'arrachement, en utilisant le tensiomètre de M. Lecomte du Neüy qui permet d'évaluer en dynes par centimètre la tension superficielle entre les deux liquides.

1° INFLUENCE DU TEMPS. — La méthode permet de suivre la variation de la tension superficielle A en fonction du temps. On constate ainsi que cette tension diminue très rapidement comme le montrent les nombres du tableau XXXI qui donnent les valeurs des tensions interfaciales en divers temps t après que la solution benzénique a été versée sur la liqueur alcaline; ils se rapportent à une solution benzénique contenant 10 p. 1000 d'huile de ricin et une solution de carbonate de sodium N/500.

Tableau XXXI

t	A en dynes par cm.
30 sec.	22
3 min.	19,8
5 »	18,9
7 »	17,4
9 »	17,3
11 »	16,7

Dans tout ce qui va suivre, les mesures ont été faites à des temps variables, 30 secondes, 3 minutes, 5 minutes, et les valeurs ainsi mesurées ont été extrapolées de manière à obtenir la valeur initiale de la tension superficielle, celle relative au temps 0.

Sans autre indication, ce sont ces valeurs qui figureront dans les tableaux ci-dessous.

2° INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION ALCALINE. — Les mesures rapportées dans le tableau XXXII montrent que la tension interfaciale A évaluée en dynes par cm diminue lorsqu'augmente la concentration C de la solution alcaline; la diminution est lente pour les faibles concentrations.

Tableau XXXII

C	A	C	A
—	—	—	—
Na OH N/2000	22,8	CO ³ Na ² N/2000	24,2
» N/1000	22,8	» N/1000	23,3
» N/500	22,8	» N/500	22,5
» N/250	14,6	» N/250	21,3
» N/100	9,1	» N/100	15,1
» N/10	0	» N/10	8,3

3° INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION BENZENIQUE. — Le tableau XXXIII donne la tension superficielle entre une solution de carbonate de sodium N/500 et des solutions benzéniques d'huile de ricin fraîche et d'huile de ricin vieillie de diverses concentrations.

Tableau XXXIII

C	Tension superficielle		A-A'
	Huile fraîche A	Huile vieillie A'	A
3 p. 1000	24,5	19,9	0,187
5	23,6	18,2	0,228
7	22,9	17,5	0,235
10	22,4	17	0,241
14	22,2	16,7	0,247
16	22,2	16,5	0,256

La tension superficielle entre la solution carbonatée et la solution benzénique diminue lorsque croît la concentration de cette dernière solution mais varie très lentement au voisinage d'une concentration à 10 p. 1000 comme avait déjà permis de le constater l'évaluation du volume des gouttes de la solution carbonatée s'écoulant dans la solution benzénique.

Conclusion. — La mesure des tensions superficielles entre une solution benzénique d'huiles (concentration voisine de 10 p. 1000) et une solution basique de carbonate de sodium N/500, faite soit par la méthode des gouttes en évaluant au moyen d'une burette le volume de 50 gouttes de la solution carbonatée s'écoulant lentement dans la solution benzénique, soit au moyen du tensiomètre absolu de M. Lecomte du Noüy, fournit un moyen très

rapide et très sûr pour apprécier le vieillissement de l'huile de ricin à partir d'une très petite quantité de produit.

Chapitre VI

INDICE D'IODE

L'indice d'iode exprime la quantité d'iode que l'on peut, dans des conditions déterminées, fixer sur 100 grammes de la substance en solution dans un solvant indifférent. C'est l'un des caractères les plus importants de la pureté d'une huile et il permet en outre de classer les diverses huiles; l'huile de ricin dont l'indice d'iode moyen est égale à 85, c'est-à-dire possède une valeur assez faible, se range parmi les huiles non siccatives.

L'iode seul n'agit sur les matières grasses que très peu à froid et très irrégulièrement à chaud tandis que le chlore et le brome, outre l'action d'addition, exercent aussi une action de substitution. Au contraire les composés halogénés de l'iode tels que $I\ Cl$ ou $I\ Br$ agissent quantitativement dès la température ordinaire en donnant seulement des produits d'addition. C'est pourquoi toutes les déterminations de l'indice d'iode reposent sur l'emploi de solutions de composés halogénés de l'iode.

Pour évaluer l'indice d'iode de l'huile de ricin

nous avons utilisé la méthode d'Hanus dont la technique est la suivante : On dissout une faible quantité d'huile (environ 0 g. 2) dans l'acide acétique. On ajoute ensuite 25 cm³ d'une solution de monobromure d'iode dans le même solvant (cette solution renferme 20 g. de I Br par litre) et on laisse agir 15 minutes à l'abri de la lumière en remuant à plusieurs reprises. Au bout de ce temps on ajoute 15 cm³ d'une solution de iodure de potassium au dixième puis 50 centimètres cubes d'eau, et, en agitant constamment, on titre avec une solution d'hyposulfite de soude N/10 les halogènes restés libres. On fait simultanément un essai à blanc. On a donc par différence la quantité d'halogène fixée par le corps gras étudié.

L'huile de ricin, quelle que soit sa provenance, a un indice d'iode relativement constant et voisin de 85, supérieur à l'indice d'iode théorique de la triricinoléine qui est 81,7 (1). D'autre part il existe dans l'huile de ricin des acides saturés, acide stéarique, acide dioxystéarique qui devraient abaisser son indice d'iode. Cette élévation de l'indice d'iode s'explique par la présence dans l'huile de petites quantités d'acide oléique et linoléique (2).

(1) LEWKOVITSCH : *Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires*. Trad. française de E. Bontoux; Paris, 1909, II, p. 923.

(2) EIBER et MUNZIG : *Zur Zusammensetzung der Rizinusoele*. Chem. Umschau. 1925, XXXII, p. 162.

Nous avons effectué de nombreuses déterminations de l'indice d'iode sur des échantillons d'huiles de ricin différemment vieilles. La connaissance de cet indice est très importante car elle renseigne sur l'état des liaisons éthyléniques des constituants de l'huile de ricin. Or on admet aujourd'hui que la présence de doubles liaisons dans la formule d'une huile confère aux couches minces une meilleure adhérence sur les métaux favorable au graissage. Dès lors les variations de l'indice d'iode entraînent des modifications importantes dans la solidité du film d'huile. Le tableau XXXIV indique les indices d'iode relatifs à un certain nombre d'échantillons d'huile de ricin différemment vieillis.

Tableau XXXIV

Nature de l'huile	Indice d'iode
Huile de ricin d'aviation non vieillée	84,9
Huile de ricin d'aviation vieillée 15 h. à 140° au contact de cuivre	81
Huile de ricin d'aviation vieillée 4 heures à 200°	79,4
Huile de ricin d'aviation vieillée 30 h. à 140° au contact de cuivre	79
Huile de ricin d'aviation vieillée 12 h. à 200° au contact de cuivre	76
Huile de ricin d'aviation vieillée 60 h. à 140° au contact de cuivre	74,4
Huile de ricin d'aviation vieillée 30 h. à 140° au contact d'acier	74
Huile de ricin d'aviation vieillée 90 h. à 140° au contact de cuivre	73,2
Huile de ricin d'aviation vieillée 38 jours à 100°	72,45

Nature de l'huile	Indice d'iode
Huile de ricin d'aviation vieillie 47 jours à 100°	71
Huile de ricin d'aviation vieillie 335 heures à 120° ...	66,1
Huile de ricin d'aviation vieillie 60 h. à 140° au contact d'acier	65
Huile de ricin d'aviation vieillie 186 h. à 120° et 72 h. à 140°	64,4
Huile de ricin d'aviation vieillie 188 h. à 140°	61,5
Huile de ricin d'aviation vieillie 192 h. à 140°	61,1

Les résultats rapportés dans le tableau XXXIV montrent que le vieillissement de l'huile de ricin entraîne un abaissement considérable de l'indice d'iode, ce qui semble indiquer la disparition des doubles liaisons par oxydation, polymérisation ou formation d'anhydrides. On voit également que le contact de l'acier favorise le phénomène précédent, ce qui est intéressant à noter dans le cas des applications de l'huile de ricin au graissage des moteurs, l'huile se trouvant alors presque toujours portée à haute température au contact de l'acier.

Chapitre VII

POIDS MOLECULAIRE

La méthode qui paraît la plus directe pour se rendre compte des transformations chimiques qui se produisent dans l'huile de ricin au cours de son vieillissement consiste à déterminer par la cryométrie le poids moléculaire moyen de l'huile et à suivre les variations de ce poids moléculaire au cours du vieillissement. Dans ce chapitre, nous allons rendre compte des expériences que nous avons entreprises en ce sens.

Choix du solvant cryométrique. — Parmi les solvants usuels de l'huile de ricin auxquels on peut songer, nous avons envisagé le benzène, le nitrobenzène, l'acide acétique, le bibromure d'éthylène, l'acétophénone. Tous ces solvants ont des points de congélation situés dans une zone de température facilement accessible et à ce point de vue peuvent être considérés comme d'un emploi également commode. Tous aussi peuvent être aisément obtenus dans un grand état de pureté.

Le tableau XXXV résume les expériences cryo-

métriques effectuées avec ces divers solvants sur un même échantillon d'huile de ricin d'aviation; il donne la concentration C évaluée en gramme d'huile pour 100 grammes de solvant, l'abaissement correspondant Δ du point de congélation et la valeur du poids moléculaire M calculée par la formule $M = k C / \Delta$ (à côté de chacun des solvants on a indiqué la valeur de la constante cryoscopique k adoptée et la température de congélation t observée).

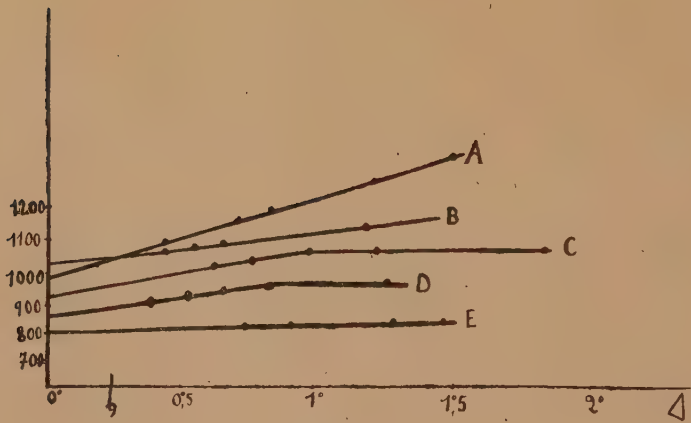


Fig. 4.

A Nitrobenzène ; B benzène ; C bibromure d'éthylène ;
D acide acétique ; E acétophénone.

Tableau XXXV

Benzène k = 49, t = 5° 28			Nitrobenzène k = 73, t = 5° 30			Acide acétique k = 39, t = 16° 24			Bibromure d'éthylène k = 117, t = 9° 38			Acétophénone k = 56,5, t = 18° 09		
C	Δ	M	C	Δ	M	C	Δ	M	C	Δ	M	C	Δ	M
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9,784	0,43	1114,9	7,474	0,49	1113,6	8,54	0,36	925,27	5,36	0,60	1044,5	10,78	0,74	823,2
11,868	0,51	1141,25	11,789	0,70	1229,4	12,40	0,51	948,38	6,695	0,74	1058,4	13,198	0,90	828,5
14,360	0,61	1154,03	13,889	0,80	1267,4	16,05	0,64	978,04	9,013	0,94	1121,9	19,155	1,28	845,5
28,44	1,14	1222,42	22,664	1,19	1389,9	21,44	0,84	995,56	11,45	1,19	1126,1	21,911	1,45	853,79
			32,243	1,59	1480,3	32,12	1,24	1010,2	17,68	1,83	1130,4			

Si on trace (fig. 4) les courbes représentatives de la variation du poids moléculaire M en fonction des abaissements Δ du point de congélation, on remarque que les courbes relatives au benzène et au nitrobenzène sont très nettement au-dessus de celles fournies par les trois autres solvants. Les courbes relatives au bibromure d'éthylène, à l'acide acétique et à l'acétophénone semblent également très différentes, mais si on les prolonge jusqu'à l'axe des ordonnées elles le coupent toutes trois en des points voisins de 800 pour l'acétophénone, 850 pour l'acide acétique et 950 pour le bibromure d'éthylène.

L'anomalie que présente la cryoscopie de l'huile dans le benzène et le nitrobenzène semble être due à une polymérisation de l'huile au sein de ces solvants. On sait en effet qu'en ce qui concerne le benzène, Raoult (1) a signalé depuis longtemps que la cryoscopie des corps comportant un oxhydrile (acides organiques et alcools) donne des résultats anormaux. En adoptant la constante moléculaire normale pour le benzène, on est conduit à une valeur de la masse moléculaire supérieure à celle qu'indique la formule chimique, comme s'il y avait polymérisation. Ce résultat a été confirmé par d'autres auteurs, notamment par Beckmann (2)

(1) RAOULT: *Cryoscopie*. Collection Sientia, p. 68; 1901.

(2) BECKMANN : *Zeits. für Phys. Chem.*, t. II, 1888, p. 638.

et par Paterno (1) pour les acides et les phénols.

D'autre part Mlle François (2), dans des recherches fort intéressantes, étudiant la cryoscopie dans le benzène et le nitrobenzène d'un grand nombre d'acides organiques, a constaté que si l'on adoptait pour les acides les poids moléculaires théoriques, on obtenait pour la constante k des valeurs qui vont en croissant avec le poids moléculaire des corps dissous.

En collaboration avec M. Boutaric (3), nous avons montré récemment comment les résultats de Mlle François pouvaient être tout aussi bien utilisés pour calculer la polymérisation de la substance dissoute en admettant que les lois de la cryoscopie sont applicables aux solutions benzéniques. Les acides gras en solution dans le benzène et le nitrobenzène y existeraient à l'état polymérisé, le degré de polymérisation allant en diminuant à mesure que croît le nombre d'atomes de carbone de la chaîne. D'autres auteurs, par des considérations toutes différentes, ont été amenés à formuler une conclusion ana-

(1) PATERNO, C. R. Acc. d. Linc. 1888.

(2) Marie-Thérèse FRANÇOIS : C. R. 193, p. 1008 ; 1931 ; et *Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins et influence des corps dissous sur l'abaissement moléculaire du point de congélation dans le benzène et le nitrobenzène*. Imprimerie Barnéoud, Laval, 1929.

(3) A. BOUTARIC et Mlle ROY : *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XIV, 8^e série, p. 161 ; 1932.

suite, la chaîne double ainsi constituée présente à chacune de ses extrémités un groupement hydrocarboné. On conçoit qu'une telle chaîne ne sera pas disloquée par le fait de la dissolution puisqu'au contraire elle favorise la solubilité.

Ces considérations permettent de comprendre que la cryoscopie dans le benzène et le nitrobenzène fournisse pour le poids moléculaire de l'huile de ricin qui renferme toujours des acides gras en liberté et en particulier de l'acide ricinoléique formé par hydrolyse au cours de la fabrication, des valeurs nettement supérieures à celles obtenues avec l'acétophénone. Il semble que les valeurs ainsi trouvées correspondent à une association réelle des molécules d'acides gras dissoutes.

Les résultats précédents montrent que pour déterminer par cryométrie le poids moléculaire de l'huile de ricin il est nécessaire d'utiliser un solvant qui ne donne lieu à aucune des anomalies que nous avons signalées. En particulier le benzène et le nitrobenzène adoptés par divers auteurs doivent être rejetés. Si on se reporte aux courbes de la figure 4, on peut en déduire que parmi les solvants essayés par nous l'acétophénone convient tout particulièrement. Tout d'abord, il semble bien qu'on puisse admettre qu'en solution dans l'acétophénone l'huile de ricin ne se polymérise pas. D'autre part, alors que les points relatifs aux autres solvants se

logue. Les recherches spectrales faites au moyen des rayons X par Krishnamurti et surtout par Tril-lat tendent en effet à indiquer qu'à l'état liquide les acides gras sont polymérisés sous forme de molécules à chaînes doubles, le degré d'association allant en diminuant à mesure que croît le poids moléculaire, ce qui peut s'expliquer par l'instabilité des chaînes doubles fournies par des molécules très longues.

Si les molécules des acides gras se présentent ainsi comme associées lorsque les corps sont à l'état liquide, on conçoit qu'il puisse en être de même pour leurs solutions dans des solvants tels que le benzène et le nitro-benzène. On admet, en effet, aujourd'hui, que la solubilité des molécules en chaîne dans un liquide est liée à une sorte d'affinité entre les groupements constituant les extrémités de la chaîne des molécules du corps dissous et les groupements terminant la chaîne des molécules du solvant. Dans le cas des solutions d'acides gras dans le benzène et le nitrobenzène, on conçoit bien qu'il puisse exister une certaine affinité entre les groupements hydrocarbonés du noyau benzénique et le groupement hydrocarboné qui termine d'un côté la molécule en chaîne de l'acide gras, mais non avec le groupement acide qui la termine de l'autre côté. Si les molécules d'acides gras sont liées, elles ne peuvent l'être que par leur extrémité acide, et par

placent sur des courbes d'allure parabolique dont l'extrapolation serait très aléatoire, ceux qui se rapportent à l'acétophénone se répartissent sur une droite facile à prolonger jusqu'à l'axe des ordonnées. Enfin le point de congélation de l'acétophénone étant voisin de 19°, température facile à obtenir en toutes saisons dans les laboratoires, les déterminations cryométriques peuvent toujours être faites sans qu'il soit besoin de précautions spéciales pour protéger l'éprouvette cryométrique contre l'échauffement extérieur, ce qui constitue un facteur important pour la précision des lectures thermométriques.

Nécessité d'opérer sur de l'huile de ricin parfaitement desséchée

L'huile de ricin est un corps très hygroscopique susceptible d'absorber d'importantes quantités d'eau. Nous nous en sommes assurés par des expériences directes, en disposant un échantillon d'huile dans le vide sec. Son poids diminue progressivement et finit au bout d'un temps plus ou moins long par atteindre une valeur invariable. C'est ainsi qu'un échantillon d'huile d'aviation ordinaire d'un poids de 9 g. 543 a perdu 29 mg. par élimination de l'eau dissoute. Même pour la faible quantité d'huile considérée, disposée en couche mince, l'opé-

ration a nécessité la mise de l'échantillon dans le vide sec pendant une vingtaine de jours.

Il est facile de concevoir que la présence d'eau dont le poids moléculaire est faible puisse fausser notablement les résultats des déterminations cryométriques sur l'huile de ricin. Supposons que l'huile considérée contienne par gramme un poids x d'eau, en sorte que pour 1 gramme d'échantillon on ait seulement $1 - x$ gramme d'huile et x grammes d'eau. Appliquons la formule cryométrique en admettant que l'abaissement Δ du point de congélation observé soit la somme des abaissements produits séparément par l'huile et par l'eau. Pour un poids p grammes de l'huile brute introduite dans P grammes de solvant on aura, en admettant pour poids moléculaire de l'eau la valeur 18 :

$$\Delta = \frac{k}{P} \left[\frac{p(1-x)}{M} + \frac{px}{18} \right] = k \frac{p}{P} \left(\frac{1-x}{M} + \frac{x}{18} \right) \quad (1)$$

En ne tenant pas compte de la présence de l'eau et en utilisant sans précaution, pour le calcul du poids moléculaire, la valeur de l'abaissement Δ observé, on obtiendrait pour ce poids moléculaire une valeur M' fournie par l'équation :

$$\Delta = \frac{k}{M'} \frac{p}{P} \quad (2)$$

En comparant les équations (1) et (2) on a :

$$\frac{1}{M'} = \frac{1-x}{M} + \frac{x}{18} = \frac{18(1-x) + Mx}{18M}$$

d'où :

$$M' = M \frac{18}{Mx + 18(1-x)} = M \frac{1}{\frac{Mx}{18} + (1-x)} = M \frac{1}{1 + \frac{Mx}{18} - x}$$

Admettant une proportion d'eau $x = 1/200$ qui n'a rien d'in vraisemblable, le poids moléculaire M étant voisin de 800 on voit que le terme correctif du dénominateur a pour valeur :

$$\frac{Mx}{18} - x = \frac{800}{18} \times \frac{1}{200} - \frac{1}{200} = 0,22$$

et le poids moléculaire M' obtenu sera :

$$M' = \frac{M}{1 + 0,22}$$

Au lieu de 800 comme poids moléculaire on pourra trouver par exemple :

$$\frac{800}{1,22} = 655$$

Ainsi la présence d'eau sous une proportion de 1/200 entraînerait-elle sur la valeur obtenue pour le poids moléculaire une erreur considérable voisine de 1/5. Avec la proportion d'eau contenue dans l'échantillon d'huile d'aviation cité plus haut qui

contenait initialement environ 30 mg. d'eau pour environ 10 g. d'huile, on a :

$$x = \frac{3}{1000}$$

$$\frac{M_x}{18} - x = \frac{800 \times 3}{18.000} - \frac{3}{1000} = 0,13$$

et la valeur de M' obtenue serait :

$$M' = \frac{M}{1,13} = 707$$

l'erreur serait environ 1/8 et les déterminations fourniraient 700 au lieu de 800.

Ces remarques montrent qu'il est absolument nécessaire d'opérer sur une huile parfaitement desséchée sous le vide sec jusqu'à poids constant. C'est ce que nous nous sommes astreints de faire pour toutes nos déterminations cryoscopiques.

Il semble qu'on puisse obtenir de bonnes déterminations du poids moléculaire de l'huile de ricin en utilisant comme solvant l'acétophénone qui n'entraîne pas de polymérisation des molécules dissoutes et en s'astreignant à dessécher l'huile de manière à éliminer toute l'eau qu'elle renferme.

Variation du poids moléculaire de l'huile de ricin avec le vieillissement.

Possédant ainsi une méthode sûre, nous avons envisagé comment varie le poids moléculaire de

l'huile de ricin suivant les conditions de son vieillissement. Le tableau XXXVI donne les résultats de mesures faites sur quelques échantillons d'huile de ricin différemment vieillis.

Tableau XXXVI

Nature du vieillissement.	Poids moléculaire.
Huile de ricin chauffée 15 h. à 140° au contact de cuivre.	805
Huile de ricin chauffée 30 h. à 140° au contact de cuivre.	875
Huile de ricin chauffée 30 h. à 140° au contact d'acier.	930
Huile de ricin chauffée 335 h. à 120°	1050
Huile de ricin chauffée 186 h. à 120° et 72 h. à 140°	1080
Huile de ricin chauffée 90 h. à 140° au contact de cuivre	1105
Huile de ricin chauffée 188 h. à 140°	1170
Huile de ricin chauffée 60 h. à 140° au contact d'acier.	1195
Huile de ricin chauffée 192 h. à 140°	1230

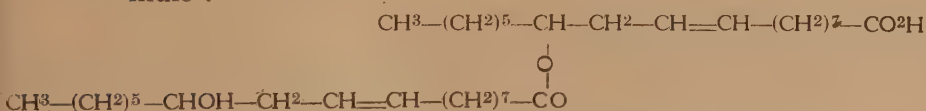
On voit que le chauffage de l'huile de ricin en présence de l'air, surtout lorsqu'il s'effectue au contact de l'acier, entraîne un accroissement considérable du poids moléculaire moyen, ce qui confirme les suggestions auxquelles nous avaient conduit antérieurement les mesures de densité, de viscosité, d'indice de réfraction.

Chapitre VIII

POUVOIR ROTATOIRE

Considérations générales

M. E. André (1) a signalé que le pouvoir rotatoire des diverses qualités commerciales d'huile de ricin peut varier dans de larges limites et qu'il est particulièrement élevé pour les huiles de qualité inférieure obtenues dans l'industrie en épuisant le tourteau de ricin par le sulfure de carbone. Il a été amené à rattacher cet accroissement de pouvoir rotatoire à la formation d'étholides provenant d'une auto-estérification de l'acide ricinoléique de formule :



Il a même pu extraire d'une huile de ricin provenant de graines moisies un étholide triricinoléique formé par la condensation de trois molécules d'acide ricinoléique. Le pouvoir rotatoire des trois

(1) E. ANDRÉ : *Recherches sur l'huile de ricin*. Annales de l'Off. Comb. liquides, 5^e p. 463, 1930 ; 6, p. 243, 1931 ; 6, p. 459, 1931 ; et C. R., 15 juillet 1931.

composés : étholide triricinoléique, étholide diricinoléique et acide ricinoléique décroît régulièrement en suivant très sensiblement une progression arithmétique :

Déviatiôn ρ_D au tube de 10 cm. :

Etholide triricinoléique	+ 20° 12'
Etholide diricinoléique	+ 14°
Acide ricinoléique	+ 7° 16'

Or il semble assez naturel de penser qu'il peut se produire une semblable auto-estérification de l'acide ricinoléique au cours d'un chauffage prolongé de l'huile de ricin qui se traduit notamment par un accroissement de sa densité, de sa viscosité, de son indice de réfraction, de son poids moléculaire moyen et par une diminution de son indice d'iode. C'est ce que nous nous sommes proposé de vérifier en déterminant le pouvoir rotatoire de l'huile de ricin sur des échantillons soumis pendant un temps plus ou moins long à l'action combinée de la lumière et de la chaleur.

Malheureusement l'altération éprouvée par l'huile de ricin dans ces conditions entraîne un noircissement qui constitue un obstacle aux mesures polarimétriques effectuées sous les épaisseurs courantes d'un ou deux décimètres. M. E. André, dans les études auxquelles il a procédé, a préalablement décoloré les huiles trop foncées par l'emploi d'un charbon activé. Cependant on peut se demander si

un tel charbon ne serait pas susceptible de fixer en même temps certaines des molécules qui produisent l'activité de l'huile de ricin, par suite de modifier le pouvoir rotatoire. Il nous a semblé préférable d'effectuer les mesures polarimétriques sur des solutions d'huile de ricin dans un solvant inactif, par exemple dans le benzène, et de déterminer le pouvoir rotatoire par application de la loi de Biot :

$$r = \rho \frac{m}{v} l \quad (1)$$

ou r désigne la rotation produite par une longueur de l décimètres d'une solution contenant m grammes du corps actif dans un volume v de solution. Cependant comme on connaît de nombreuses exceptions à la loi de Biot, nous avons dû commencer par rechercher si elle s'appliquait aux solutions d'huile dans le benzène.

Pouvoir rotatoire de l'huile de ricin en solution dans le benzène

Nous avons déterminé la rotation r produite dans un tube de deux décimètres par des solutions benzéniques de diverses concentrations en huile de ricin. Ces solutions étaient préparées en dissolvant dans le benzène des masses différentes m d'huile, de manière à obtenir 100 cm³ de solution. A partir des

mesures faites, nous avons calculé le pouvoir rotatoire par application de la formule :

$$\rho = r \times \frac{100}{m \times 2} \quad (2)$$

déduite de la relation (1) qui traduit la loi de Biot.

Le tableau XXXVII donne les valeurs du pouvoir rotatoire ρ obtenues comme on vient de l'indiquer pour un échantillon d'huile de ricin type aviation non vieillie et pour un échantillon d'huile de ricin de pharmacie également non vieilli. Sur ces deux échantillons d'huile qui sont suffisamment transparents, nous avons pu faire directement la mesure avec un tube d'un décimètre sans l'emploi d'aucun solvant. Dans ce cas la valeur de m représente le poids d'huile de ricin remplissant un flacon de 100 cm³, soit 95,8 g. pour l'huile de ricin aviation et 96 g. pour l'huile de pharmacie.

Tableau XXXVII

m	Huile d'aviation	ρ Huile de pharmacie
20	6,90	7,15
40	6,25	6,40
50	5,95	6,10
60	5,70	5,85
80	5,10	5,25
95,8	4,69	»
96	»	4,63

Les résultats obtenus sont sensiblement les mê-

mes pour les deux échantillons d'huile de ricin de provenance pourtant très différente. Ils montrent nettement que les solutions d'huile de ricin dans le benzène n'obéissent pas à la loi de Biot : la valeur obtenue pour le pouvoir rotatoire dépend de la concentration de la solution benzénique sur laquelle ont porté les mesures. Cependant la variation de ρ en fonction de m est très sensiblement linéaire comme le montre le graphique de la figure 5 où sont représentés les résultats relatifs à l'huile d'aviation.

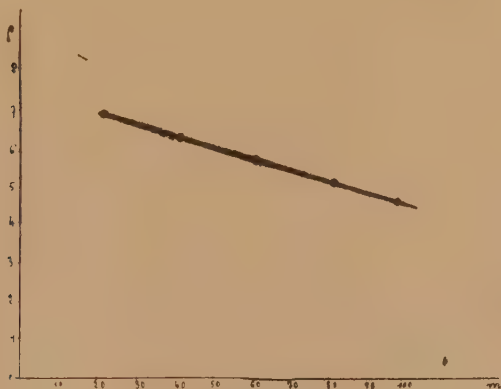


Fig. 5.

Etude de l'huile de ricin vieillie

Nous avons répété les mêmes mesures sur l'huile de ricin dont nous avons provoqué le vieillissement artificiel au moyen du dispositif que nous avons indiqué antérieurement (p. 17) et qui consiste à soumettre l'huile de ricin en vase clos au rayonne-

ment d'une lampe à incandescence effleurant la surface de l'huile. Nous avons étudié trois échantillons différemment vieillis :

A. Huile de ricin chauffée 335 h. à 125° (lampe de 60 watts);

B. Huile de ricin chauffée 287 h. à 125° (lampe de 60 watts);

C. Huile de ricin chauffée 233 h. à 140° (lampe de 100 watts).

Le tableau XXXVIII donne les valeurs de ρ obtenues pour ces divers échantillons par application de la loi de Biot pour des solutions dans le benzène de diverses concentrations, la dernière valeur du tableau étant pour chaque échantillon déduite d'une mesure directe sur l'huile elle-même.

Tableau XXXVIII

m	A	B	C
20	7,30	8,20	8,10
40	6,55	7,70	7,70
50	6,30	7,35	7,35
60	6,10	7,10	7,10
80	5,70	6,70	6,70
97,5	»	6,30	»
97,8	5,50	»	»
97,9	»	»	6,30

Les résultats contenus dans le tableau XXXVIII ont été représentés graphiquement sur la figure 6

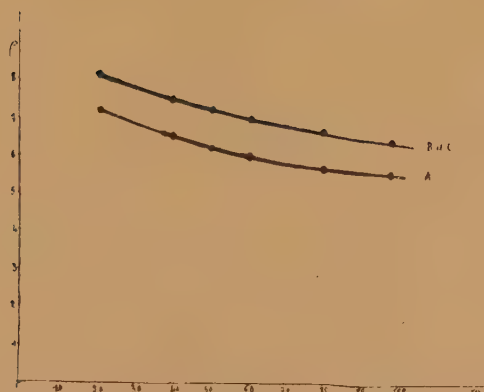


Fig. 6.

où on a porté en abscisse les valeurs de m et en ordonnées les valeurs de ρ . Ces graphiques sont très sensiblement linéaires, en sorte que de deux déterminations effectuées sur des solutions de concentrations différentes on peut déduire la valeur du pouvoir rotatoire tel que le fournirait une mesure directe sur l'huile elle-même.

Les mesures précédentes montrent que, conformément à ce qu'il semblait naturel de penser, le vieillissement artificiel qu'éprouve l'huile de ricin par chauffage à l'air entraîne un accroissement du pouvoir rotatoire. Toutefois les variations de ce pouvoir rotatoire, quoique nettes, ne sont pas très considérables et l'étude de cette constante physique ne semble pas particulièrement propre à caractériser un tel vieillissement.

Chapitre IX

INFLUENCE DES ANTIOXYGENES SUR LE VIEILLISSEMENT DE L'HUILE DE RICIN

Le terme d'antioxygène a été introduit par Charles Moureu et Charles Dufraisse (1) pour désigner des corps qui, à très faibles doses, peuvent empêcher l'oxydation spontanée des substances les plus diverses par l'air ou l'oxygène. Les recherches ultérieures de ces savants ont établi que l'action antioxygène était extrêmement générale et susceptible d'intervenir dans un nombre considérable de phénomènes d'oxydation. Elles les ont conduits à envisager l'utilisation des antioxygènes pour protéger contre l'altération par l'oxygène un certain nombre de corps oxydables. En présence de certaines substances antioxygènes, principalement à fonction phénolique, l'essence de térébenthine ne s'altère pas, les corps gras ne rancissent pas, l'huile de lin ne s'épaissit pas, etc.

Il était naturel de songer à mettre à profit l'action

(1) Charles MOUREU et Charles DUFRAISSE : *Sur l'autoxydation : les antioxygènes*. C. R. 1922, t. 174, p. 258.

antioxygène pour protéger contre l'oxydation par l'air les diverses huiles que l'industrie utilise soit pour leurs propriétés lubrifiantes, soit pour leurs propriétés isolantes et qui le plus souvent doivent être employées à une température plus ou moins élevée.

Parmi les nombreux travaux qui ont été faits dans ce domaine, principalement en Amérique, nous citerons ceux d'Otto Smith et de Robert Eri Wood (1). En opérant sur l'huile de coton et l'acide oléique à température élevée, ces auteurs ont constaté qu'un certain nombre des substances antioxygènes signalées par Moureu et Dufraisse protègent contre l'oxydation la double liaison éthylénique des huiles pendant une durée qui dépend de la nature de l'antioxygène, de sa concentration et de la température à laquelle l'huile est chauffée. Selon ces auteurs les amines, les phénols et les réducteurs basiques seraient particulièrement actifs, mais leur action préventive ne durerait qu'un certain temps. Ils agiraient d'ailleurs suivant un mécanisme variable avec leur nature chimique : ces antioxygènes à fonction alcaline se combineraient avec les produits acides de l'oxydation et par suite les empêcheraient d'agir comme catalyseur positif de cette oxydation; les antioxygènes ayant des valences libres agiraient

(1) Otto SMITH et Robert Eri WOOD : *Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 18, n° 7, July 1926.

en formant des composés intermédiaires avec le carbone éthylénique de l'huile et ce composé temporaire réduirait la vitesse de la réaction pendant un temps défini mais limité.

Sans rien préjuger du mécanisme par lequel les antioxygènes interviennent dans l'altération des huiles, nous avons pensé qu'il pourrait être intéressant d'essayer si leur addition à l'huile de ricin n'en réduirait pas l'altération à chaud et n'en favoriserait pas la conservation à froid.

Action des antioxygènes sur l'altération de l'huile de ricin à chaud

Pour étudier l'action des diverses substances antioxygènes sur l'altération à chaud de l'huile de ricin, nous avons comparé les altérations éprouvées par l'huile naturelle et par l'huile additionnée de diverses substances antioxygènes sous des concentrations déterminées, lorsqu'on maintient les divers échantillons dans des conditions comparables à température élevée (habituellement 100°) en présence d'air ou d'oxygène. Pour apprécier le vieillissement de l'huile nous procédions à des déterminations de viscosité η à 26°, d'indice d'iode I_i et d'acidité appréciée soit par la détermination du coefficient p^H de l'eau agitée avec l'huile, soit par l'indice d'acide I_A. Les résultats de nos mesures sont consignés dans les tableaux XXXIX et XL.

Tableau XXXIX

(Huile de ricin chauffée 31 jours à 100° en présence d'oxygène)

Antioxygène	η à 26°	pH	I ₁
Témoin	17,07	4,09	65,8
Huile + 5 p. 1000 thymol	15,7	4,38	66,3
Huile + 2,5 p. 1000	19,7	4,54	64,1
Huile + 1 p. 1000	9,7	4,94	74,2
Huile + 5 p. 1000 naphtylamine	9,3	4,66	74
Huile + 2,5 p. 1000 naphtylamine	9,22	4,75	72
Huile + 1 p. 1000 naphtylamine	11,04	4,56	66,4

Tableau XL

(Huile de ricin chauffée 75 jours à 100° en présence d'air.)

Antioxygène	I _A	I ₁
Témoin	5,2	67,7
Huile + 5 p. 1000 hyposulfite de soude	5,9	65,8
Huile + 5 p. 1000 tanin	5,6	71,2
Huile + 5 p. 1000 thymol	3	74,7

Les résultats indiqués dans les tableaux XXXIX et XL montrent que des diverses substances étudiées, seuls le thymol et la naphtylamine ralentissent l'altération qu'éprouve l'huile de ricin chauffée soit en présence d'air, soit en présence d'oxygène. Malheureusement au contact de la naphtylamine, l'huile noircit et cette circonstance enlève tout intérêt pratique aux résultats signalés concernant le ralentissement de l'oxydation.

Etudiant l'influence à la dose du millième de l'hy-

droquinone, de la paraphénylène diamine, du sulfo-cyanate d'ammonium, du sulfocyanate de potassium, de l' $\alpha\alpha$ dinaphtylamine, de la $\beta\beta$ dinaphtylamine, du camphre, sur des échantillons d'huile de ricin chauffés à 100° pendant plusieurs semaines en présence d'air, nous n'avons constaté aucune action retardatrice sur le vieillissement de l'huile. Au contraire, dans bien des cas, ce vieillissement a été accéléré. En présence de paraphénylène diamine, de $\alpha\alpha$ dinaphtylamine, la viscosité a augmenté dans un rapport considérable. L'huile additionnée de $\beta\beta$ dinaphtylamine et de camphre s'est transformée en une gelée très consistante insoluble dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, indiquant une véritable polymérisation colloïdale. L'hydroquinone détermine un noircissement très intense de l'huile de ricin.

En résumé, le seul résultat positif auquel aient conduit nos essais concerne le thymol qui, à la dose de 1 p. 1000, ralentit assez nettement l'altération éprouvée à chaud par l'huile de ricin en présence d'air ou d'oxygène.

Action des antioxygènes sur l'altération de l'huile de ricin à froid. — Nous avons eu l'occasion de signaler antérieurement que l'huile de ricin possède à froid une remarquable stabilité, tout au moins en ce qui concerne les diverses propriétés physico-chi-

miques qui sont intéressantes à envisager vis à vis de la lubrification. L'altération de l'huile est encore très faible, même après plusieurs années de stockage. Malgré cela il nous a paru intéressant de rechercher si l'addition en petite quantité de substances antioxygènes ne permettrait pas de ralentir ce vieillissement. Pour les essais, il était nécessaire de se placer dans des conditions où l'altération sous l'influence de l'oxygène puisse se faire sentir le plus nettement. A cet effet nous avons disposé les échantillons d'huile additionnés ou non de substances antioxygènes en couche mince dans des boîtes de Petri recouvertes de papier buvard pour empêcher d'arriver les poussières et placées côte à côte sur une étagère de laboratoire pendant six mois. Ainsi les échantillons, protégés de la poussière, étaient soumis à l'action de l'oxygène de l'air et à celle de la lumière diffuse.

Comme antioxygènes, nous avons utilisé : le thymol, le paraphénylène diamine, la naphtylamine, l' $\alpha\alpha$ dinaphtylamine, la $\beta\beta$ dinaphtylamine, la pyridine, la quinoléine, le camphre, le tanin, le sulfocyanure d'ammonium, le sulfocyanure de potassium, l'hyposulfite de soude, le soufre, le gâïacol, l'orthocrésol, l'hydroquinone, le carbazol, le phénol, l'orthoaminophénol aux doses de 1 p. 1000, 2,5 p. 1000 et 5 p. 1000.

La pesée des divers échantillons faisait connaître

le poids d'oxygène fixé; les déterminations d'indice d'iode et d'acidité par la méthode capillaire permettaient d'apprécier l'altération des échantillons. Nous ne croyons pas utile de reproduire ici l'ensemble de nos résultats numériques qui semblent assez décevants, soit par suite de l'évaporation de certaines substances antioxygènes utilisées; soit pour d'autres causes accidentelles. Signalons seulement que le thymol, le gaïaccl, l'orthocrésol, le carbazol, le phénol semblent exercer une protection, d'ailleurs relativement assez faible, contre l'oxydation de l'huile dans les conditions où les essais ont été exécutés. Quant aux diverses amines qui sont souvent des antioxygènes très actifs, nous avons constaté qu'elles provoquent un noircissement et souvent même un épaissement de l'huile.

Chapitre X

ETUDE D'EMULSIONS D'HUILE DE RICIN

Nous nous sommes demandé si l'on ne pourrait pas obtenir des émulsions stables d'huile de ricin dans l'eau et si les propriétés de ces émulsions ne seraient pas en rapport avec le vieillissement de l'huile utilisée pour les préparer.

Préparation des émulsions. — On prépare tout d'abord une solution d'huile de ricin dans l'alcool absolu contenant 2 g. d'huile pour 100 cm³ de solution. On verse brusquement un volume v de cette solution dans 90 cm³ d'eau et après avoir agité énergiquement le mélange on complète le volume à 100 cm³. On obtient ainsi des émulsions constituées par de très fins globules d'huile de ricin en suspension dans l'eau dont la concentration est liée au volume v de solution alcoolique d'huile utilisée pour préparer 100 cm³ d'émulsion. Ces émulsions, extrêmement stables, peuvent être conservées pendant plusieurs mois sans présenter d'altération apparente et leurs propriétés rappellent à bien des égards celles de véritables solutions colloïdales.

Le mode de préparation que nous venons d'indiquer et auquel nous nous sommes arrêtés après quelques tâtonnements permet d'obtenir des émulsions tout à fait comparables à elles-mêmes. En particulier pour une même concentration les émulsions préparées à partir de la même huile sont caractérisées par les mêmes valeurs du coefficient d'absorption lumineuse ou densité optique tel qu'on peut le mesurer aisément au moyen du photomètre de Vernes, Bricq et Yvon.

Densité optique des émulsions. — Pour obtenir plus de précision dans la mesure des densités optiques nous les avons déterminées à travers un écran vert wraten ayant son maximum de transparence dans une région verte du spectre ($\lambda = 0\mu 532$) pour laquelle l'œil est particulièrement sensible.

En répétant les mesures avec des émulsions préparées à partir d'huiles plus ou moins altérées par chauffage, nous avons très vite reconnu que la densité optique d'une émulsion, à égalité de concentration, dépend étroitement de l'altération éprouvée par l'huile utilisée. Nous avons fait porter les comparaisons pour chaque huile sur des émulsions de diverses concentrations, c'est-à-dire contenant pour 100 cm^3 d'émulsion des volumes différents v de solutions alcooliques d'huile.

Nos premiers essais ont eu lieu sur des huiles

altérées par chauffage que nous avons préparées en vue de nos recherches antérieures et dont nous indiquons ci-dessous le mode de vieillissement et la viscosité η à 26°.

Echantillon	Vieillissement	η à 26°
A	Témoin.	5,98
B	Vieilli 185 h. à 140°.	8,97
C	Vieilli 280 h. à 140°	13,9
D	Vieilli 297 h. à 125°.	20,3

Le tableau XLI donne pour ces divers échantillons les densités optiques relatives à des émulsions obtenues en introduisant pour 100 cm³ des volumes v de la solution alcoolique à 2 p. 100 égaux à 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 et 3 cm³.

Tableau XLI

v	A	B	C	D
0,5	0,24	0,13	0,12	0,12
1	0,42	0,26	0,25	0,21
1,5	0,66	0,38	0,33	0,26
2	0,99	0,41	0,41	0,30
2,5	1,19	0,47	0,48	0,37
3	1,49	0,57	0,55	0,39

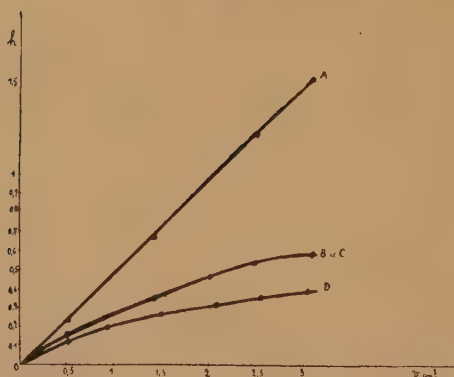


Fig. 7.

Les courbes de la figure 7 représentent pour ces divers échantillons d'huile la variation de la densité optique h des émulsions en fonction du volume v . On voit que les courbes se classent dans l'ordre décroissant des viscosités, autrement dit plus la viscosité est grande, plus l'huile donne, à concentration égale, des émulsions de densité optique moindre, c'est-à-dire à grains plus fins.

Nous avons vérifié les résultats précédents en étudiant un même échantillon d'huile de ricin chauffé dans des conditions identiques mais pendant des temps croissants au moyen du dispositif de chauffage décrit p. 17. L'huile était distribuée dans quatre tubes à essais placés dans l'enceinte calorifugée autour d'une lampe de 100 watts qui maintenait la température de l'enceinte à 140° . En dehors du témoin (échantillon A') les mesures ont porté sur les échantillons B', C', D', E', chauffées respectivement pendant 94 h., 173 h., 220 h. et 268 h.

Tableau XLII

v	A'	B'	C'	D'	E'
0,5	0,24	0,23	0,22	0,20	0,14
1	0,42	0,41	0,40	0,38	0,35
1,5	0,66	0,65	0,63	0,59	0,47
2	0,99	0,98	0,75	0,72	0,63
2,5	1,19	1,14	0,93	0,90	0,78
3	1,49	1,47	1,14	0,97	0,85

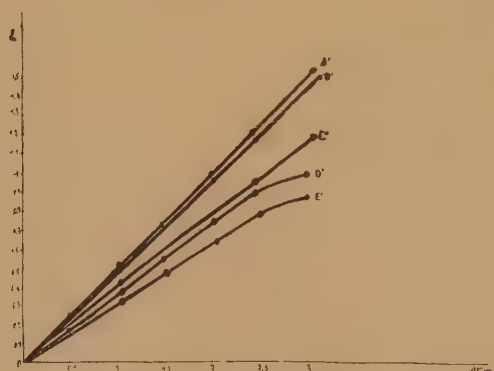


Fig. 8.

Les courbes de la figure 8 représentent pour ces divers échantillons la variation de la densité optique h en fonction du volume v . On voit encore que les courbes s'échelonnent dans l'ordre des durées de chauffe décroissantes, à concentration égale les émulsions étant d'autant moins opaques qu'elles sont préparées à partir d'huiles chauffées plus longtemps. Toutefois on est arrêté dans les durées de chauffe que l'on peut faire intervenir car au fur et

à mesure que le chauffage se prolonge, l'huile devient de moins en moins soluble dans l'alcool et à partir d'une certaine durée de chauffage il n'est plus possible de dissoudre intégralement l'huile dans l'alcool.

Les résultats précédents peuvent être rapprochés de ceux que nous avons signalés antérieurement concernant la diminution de tension interfaciale entre l'huile de ricin et l'eau qui se produit par vieillissement de l'huile. La tension interfaciale étant moindre pour l'huile vieillie, les gouttes qui prendraient naissance par écoulement d'huile dans l'eau seraient également plus petites et l'on conçoit qu'il puisse en être ainsi des globules d'huile qui se forment par agitation au sein de l'eau.

De toutes manières nos expériences conduisent à un procédé assez curieux permettant de caractériser le vieillissement de l'huile. Il suffirait pour cela d'en préparer une émulsion dans l'eau par la technique que nous avons indiquée plus haut et d'évaluer par un procédé optique quelconque l'opacité de l'émulsion.

Floculation des émulsions. — Les émulsions d'huile de ricin ainsi préparées se détruisent par addition de quantités suffisantes d'électrolytes suivant un processus qui rappelle celui de la floculation des solutions colloïdales. Après addition d'une

quantité suffisante d'électrolyte, l'opacité de l'émulsion croît progressivement en fonction du temps et atteint une valeur limite qui se maintient pendant un temps plus ou moins long après lequel se produit la séparation de l'huile qui se rassemble à la partie supérieure de l'émulsion. Sous l'influence de l'électrolyte il faut admettre que les globules grossissent d'abord de plus en plus et finissent par atteindre une grosseur limite à partir de laquelle l'émulsion est devenue instable, les granules pouvant monter à la surface de l'émulsion et s'y réunir pour réaliser la séparation de l'huile et du solvant.

A 10 cm³ d'émulsion on introduisait brusquement 10 cm³ de la solution électrolytique et après une agitation toujours la même pour diverses expériences, on suivait l'opacité du mélange en fonction du temps au moyen du photomètre de V. B. Y.

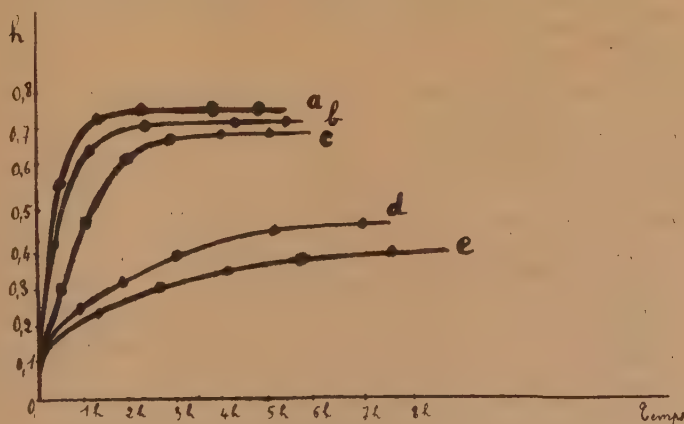


Fig. 9.

Sur la figure 9 on a représenté la variation de la densité optique h en fonction du temps pour des mélanges à volumes égaux d'émulsion avec des solutions de K Cl N (a), N/10 (b) N/20 (c) N/50 (d) N/100 (e). L'émulsion était préparée avec un centimètre cube de solution alcoolique d'huile pour 100 cm³ d'émulsion; les courbes obtenues avec des solutions de K Cl 3 N et 2 N s'écartent trop peu de celles que fournit la solution N pour pouvoir être représentées sur la figure.

La même série de mesures faites sur une émulsion de concentration double en huile de ricin ($v = 2$ cm³) fournit des courbes ayant exactement la même allure et qu'on pourrait obtenir en dilatant les précédentes suivant l'axe des ordonnées dans un rapport sensiblement le même pour les diverses courbes, en sorte que les durées nécessaires à l'obtention de l'opacité limite diffèrent peu d'une concentration à l'autre.

Le temps t que met l'émulsion à atteindre l'opacité limite peut être pris comme mesure de sa durée de floculation sous l'influence de l'électrolyte introduit. Sur le graphique de la figure 10 on a représenté comment varie ce temps t en fonction de la concentration c de l'électrolyte introduit pour H Cl, K Cl, Ba Cl² et Al Cl³; les concentrations sont exprimées par le logarithme de leur normalité (une solution normale étant celle qui contient par litre un

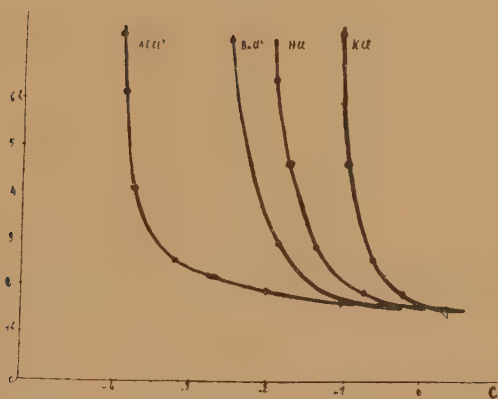


Fig. 10.

poids de sel égal au poids moléculaire divisé par la valence du cation).

On voit que les concentrations nécessaires pour obtenir d'égales durées de flocculation vont en décroissant dans l'ordre suivant : $KCl > HCl > BaCl_2 > AlCl_3$. Cet ordre est le même que celui qu'on obtiendrait avec une solution colloïdale à granules négatifs, cependant l'écart est bien moindre entre ces diverses concentrations qu'il ne l'est pour une véritable solution colloïdale à granules négatifs comme celle de sulfure d'arsenic ou même pour une suspension comme celle de résine mastic ou de gomme-gutte. Ce résultat conduit à penser que les gouttelettes d'huile de l'émulsion doivent être électrisées négativement, mais avec une électrisation assez faible. Effectivement quelques essais d'électrophorèse effectués sur un tube à deux bran-

ches ont permis de constater que les granules se dirigent vers l'anode mais, pour observer le phénomène, il a fallu mettre en jeu des différences de potentiel de l'ordre de 60 volts et encore n'a-t-il jamais été assez net, par suite de la formation de traînées de diffusion, pour que nous puissions faire des mesures même grossières de vitesse de transport.

Les mesures faites sur des suspensions préparées à partir d'huile de ricin vieillie donnent, à égalité de concentration, des courbes de floculation tout à fait analogues à celles que fournissent les suspensions préparées à partir de l'huile fraîche; les densités limites atteintes sont plus élevées mais elles sont obtenues pour des concentrations électrolytiques très voisines de celles relatives aux émulsions d'huile fraîche, en sorte que la stabilité d'une émulsion ne semble pas varier d'une manière nette avec l'altération des huiles utilisées pour les préparer.

Chapitre XI

FACTEURS QUI CONDITIONNENT LE VIEILLISSEMENT ET COMPARAISON DES RESULTATS

Dans les chapitres précédents nous avons examiné comment se modifient un certain nombre de propriétés physiques de l'huile de ricin soumise sans précautions spéciales à un chauffage prolongé et nous avons montré que les modifications produites pouvaient être considérées comme indiquant une condensation moléculaire progressive allant en croissant avec l'intensité et la durée de chauffage. Il nous a paru intéressant d'examiner quels étaient les autres facteurs susceptibles d'intervenir dans le phénomène, espérant qu'ils pourraient fournir quelques indications sur le mécanisme des transformations éprouvées à chaud par l'huile de ricin.

Influence des radiations lumineuses

Dans le dispositif décrit au chapitre II que nous avons utilisé pour produire un vieillissement systématique de l'huile de ricin, l'huile est soumise non

seulement à l'action d'une température élevée mais encore à celle des radiations lumineuses infrarouges et ultraviolettes émises par la lampe utilisée pour le chauffage qui se trouve placée à quelques centimètres seulement des tubes contenant l'huile. Afin de rechercher la part qu'il convient d'attribuer à ces radiations dans le vieillissement de l'huile, nous avons disposé côte à côte autour de la lampe dans l'enceinte calorifugée des tubes alternativement nus et entourés de clinquant. Tandis que l'huile contenue dans les seconds était soumise seulement à l'action de la chaleur, celle que renfermaient les premiers subissait à la fois l'action de la chaleur et celle des radiations émanées de la lampe. Après l'expérience on réunissait d'une part le contenu de tous les tubes nus, d'autre part celui de tous les tubes entourés de clinquant.

Le tableau XLIII donne pour les deux échantillons les valeurs de la densité d_{26} à 26° , de la viscosité à η_{26} à 26° , de l'indice de réfraction n à 17° et de l'indice d'iode. L'expérience a porté sur une huile de ricin type aviation, le chauffage ayant été effectué à 140° pendant 789 heures dans une enceinte soumise au rayonnement d'une lampe à incandescence de 100 watts; on a reproduit dans le tableau les valeurs des diverses constantes relatives à l'huile n'ayant subi aucun chauffage.

Tableau XLIII

Nature de l'huile.	d_{26}	η_{26}	n_{17}	I_1
Non vieillie	0,956	6,15	1,4787	85
Vieillie à l'obscurité.	0,973	18,3	1,4828	69
Vieillie à la lumière.	0,975	23,2	1,4830	66,8

Les résultats des mesures rapportés dans le tableau XLIII montrent que l'huile ayant subi l'influence combinée de la chaleur et de la lumière est un peu plus vieillie que celle qui a été soumise à la seule action de la chaleur.

Influence de l'oxygène. — Pour examiner l'influence possible de l'oxygène l'huile était enfermée dans deux séries de tubes à essais scellés les uns après qu'un vide prolongé par une pompe de Leybolds avait éliminé les gaz dissous dans l'huile et présents dans le tube, les autres après barbotage d'un courant lent d'oxygène destiné à saturer l'huile et à remplir le tube de ce gaz. Les tubes étaient ensuite disposés côte à côte dans un ordre alterné autour de la lampe de l'enceinte calorifugée destinée aux études du vieillissement. L'expérience terminée, on réunissait d'une part le contenu de tous les tubes où avait été fait le vide et d'autre part le contenu de tous les tubes remplis d'oxygène. De cette manière on pouvait espérer compenser l'inégale répartition dans les diverses directions du

rayonnement de la lampe. Le tableau XLIV donne pour les deux échantillons les valeurs de la densité d à 26° , la viscosité η à 26° , l'indice de réfraction n à 19° , l'indice d'acide I_a , l'indice d'iode I_i . L'expérience a porté sur une huile type aviation, le chauffage ayant été effectué à 140° pendant 209 heures sous l'influence d'une lampe de 100 watts.

Tableau XLIV

Nature de l'huile	d_{26}	η_{26}	n_{19}	I_a	I_i
Non vieillie.	0,956	5,80	1,4779	2,6	85
Vieillie dans le vide.	0,958	6,35	1,47795	2,7	84,9
Vieillie dans l'oxygène.	0,961	9,25	1,4802	3,7	78,8

Tandis que les diverses constantes de l'huile chauffée dans le vide sont à peu près identiques à celles de l'huile non chauffée, celles de l'huile chauffée en présence d'oxygène sont très différentes et révèlent un vieillissement accentué.

Dans une autre série d'expériences nous avons comparé le vieillissement qu'éprouve l'huile de ricin suivant que le chauffage a lieu dans le vide, en présence d'azote, en présence d'air ou en présence d'oxygène. Pour cela nous avons chauffé à 140° pendant 190 heures dans des conditions identiques une huile de ricin type aviation : 1° dans le vide (avant l'expérience le vide avait été maintenu pendant 72 heures au-dessus de l'huile afin d'éliminer tous les gaz dissous); 2° dans une atmosphère d'azote sous

la pression atmosphérique; 3° dans une atmosphère d'air sous la même pression; 4° dans une atmosphère d'oxygène toujours sous la même pression. Le tableau XLV donne pour ces échantillons les valeurs des diverses constantes physico-chimiques.

Tableau XLV

	Huile		Huile vieillie dans le		
	non vieillie	vide	azote	air	oxygène
d_4^{20}	0,955	0,956	0,957	0,966	0,971
η_{20}	5,76	5,86	6,21	6,84	9,72
I_1	84,9	80,9	81	78,5	70,30
I_A	2,60	5	3,8	5,25	6,95
n_{48}	1,4781	1,4784	1,4786	1,4790	1,4803

Les résultats contenus dans le tableau XLV montrent que les diverses constantes physico-chimiques relatives à l'huile chauffée dans le vide ou dans une atmosphère d'azote sont à peu près identiques à celles de l'huile non chauffée; l'écart est beaucoup plus grand pour l'huile chauffée dans l'air et plus encore pour l'huile chauffée dans l'oxygène.

Les deux séries d'expériences que nous venons de rapporter établissent l'importance du rôle que joue la présence d'oxygène dans le vieillissement à chaud de l'huile de ricin. Toutes autres choses égales ce vieillissement est très faible lorsque l'huile est chauffée dans le vide ou chauffée en présence d'azote. Lorsque le chauffage se produit en présence

d'air, comme cela a lieu lorsque l'huile de ricin est utilisée pour le graissage, c'est bien l'oxygène contenu dans l'air qui doit être considéré comme le principal facteur de l'altération.

Influence catalytique de certains métaux

Le vieillissement de l'huile de ricin à chaud en présence d'oxygène est accéléré au contact de certains métaux qui semblent se comporter comme de véritables catalyseurs. C'est ce que montrent les mesures de densité d à 26° , de viscosité η à 26° , de poids moléculaire M et de tension superficielle A rassemblées dans le tableau XLVI, que nous avons effectuées sur différents échantillons d'huile chauffés à 140° en présence d'air dans des récipients de cuivre ou d'acier. Le chauffage a été réalisé au moyen de l'appareil de M. Dixmier (p. 18) et les échantillons d'huile sur lesquels nous avons opéré ont été mis à notre disposition par le Service des Recherches de l'Aéronautique.

Tableau XLVI

	M	d_{26}	η_{26}	A à 24°
Huile non chauffée	760	0,956	5,76	37,9
Huile chauffée 15 h. (Cu) . .	805	0,962	7,87	38,2
Huile chauffée 30 h. (Cu) . .	875	0,964	8,47	38,6
Huile chauffée 30 h (acier) . .	930	0,972	14,24	38,9
Huile chauffée 90 h. (cuivre). .	1105	0,980	25,55	39,4
Huile chauffée 60 h. (acier). .	1195	0,986	41,53	39,8

Toutes autres choses égales, le vieillissement est beaucoup plus prononcé pour l'huile chauffée au contact de l'acier que pour l'huile chauffée au contact du cuivre, ce qui semblerait indiquer une action catalytique spéciale de l'acier.

Remarques sur le mécanisme des altérations éprouvées par l'huile de ricin au cours de son vieillissement. — Si l'on compare les différents résultats rapportés dans les divers chapitres de ce travail on constate que le chauffage prolongé de l'huile de ricin dans les conditions ordinaires entraîne un accroissement considérable de la densité, de la viscosité, de l'indice de réfraction et du poids moléculaire; la tension superficielle croît légèrement tandis que la tension interfaciale au contact de l'eau ou de quelques solutions salines va en diminuant; le pouvoir rotatoire augmente légèrement; enfin l'acidité croît et l'indice d'iode s'abaisse.

Les accroissements de la densité, de la viscosité, de l'indice de réfraction, du poids moléculaire indiquent une condensation moléculaire sous l'influence du chauffage. Cette condensation n'est d'ailleurs pas, comme on aurait pu le croire, une simple polymérisation puisqu'elle s'accompagne d'un accroissement de l'acidité. La diminution de l'indice d'iode qui renseigne sur l'intégrité des fonctions éthyléniques semble pouvoir s'interpréter par une fixation

d'oxygène avec formation d'aldéhydes et d'acides, ce que révèle l'accroissement très net de l'acidité. Cette interprétation est en accord avec le fait que les modifications des diverses constantes de l'huile ne se produisent qu'en présence d'oxygène. Quant au léger accroissement du pouvoir rotatoire il pourrait être attribué, si l'on adopte les vues de M. E. André, à une polymérisation de l'acide ricinoléique libre avec formation d'étholides par éthérification de deux ou plusieurs molécules d'acide.

Ces diverses transformations aboutissent, au bout d'un temps plus ou moins long, variable suivant les conditions de l'expérience, à une gélification complète de l'huile. Le produit ainsi obtenu est insoluble dans les solvants habituels de l'huile de ricin, c'est-à-dire dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique, l'acétophénone, le dibromure d'éthylène, etc. Mais il se dissout très rapidement dans l'huile de paraffine à une température élevée, voisine de 100°. Cette solubilité dans l'huile de paraffine est intéressante à connaître du point de vue pratique car elle permet de supprimer les « gommages » qui se produisent parfois dans le graissage des moteurs sous l'action de la température élevée, gommages dus à la gélification de l'huile.

Chapitre XII

CONCLUSION

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'étudier les modifications qu'éprouvent un certain nombre de constantes physico-chimiques de l'huile de ricin sous l'influence d'un chauffage prolongé en présence d'air ou d'oxygène.

Pour réaliser ce chauffage dans des conditions bien déterminées nous avons mis au point une enceinte calorifugée chauffée par une lampe à incandescence de puissance convenable dont la température se maintenait constante pendant un intervalle de temps prolongé, plusieurs jours, plusieurs semaines.

Les déterminations de densité, de viscosité, d'indice de réfraction que nous avons effectuées par les méthodes de mesures courantes dans les laboratoires nous ont permis de constater que le chauffage prolongé de l'huile de ricin en présence d'air ou d'oxygène entraînait un accroissement très net de ces diverses constantes. Le tracé de la courbe de viscosité en fonction de la température effectué au

moyen du viscosimètre de M. Lecomte du Noüy révèle qu'au fur et à mesure que l'huile vieillit non seulement la viscosité croît mais encore la courbe de viscosité devient plus rapidement descendante en fonction de la température.

La mesure des tensions superficielles faite au moyen du tensiomètre de M. Lecomte du Noüy montre qu'un chauffage prolongé de l'huile de ricin détermine un léger accroissement de la tension superficielle. Mais ce chauffage entraîne un abaissement considérable de la tension interfaciale de l'huile au contact de l'eau et surtout des solutions salines et un ralentissement de la vitesse d'ascension de l'huile dans des substances poreuses, notamment dans des bandes de papier filtre.

Pour l'évaluation de l'acidité de l'huile de ricin nous avons utilisé, tout d'abord la méthode classique de détermination de l'indice d'acide par titrimétrie avec une solution alcoolique de Na OH, l'huile étant dissoute dans l'alcool et le bleu alcalin 6 B étant employé comme indicateur. Nous avons également pu apprécier l'acidité par l'étude du coefficient p_H d'eau agitée avec l'huile et surtout par une méthode d'acidimétrie capillaire extrêmement sensible, inspirée des recherches de M. Dubrisay, consistant à déterminer le volume d'un certain nombre de gouttes d'une solution de carbonate de sodium s'écoulant dans une solution d'huile dans le ben-

zène. Toutes ces déterminations concordent pour établir que le chauffage de l'huile de ricin en présence d'air ou d'oxygène s'accompagne d'un accroissement très notable de l'acidité.

L'évaluation de l'indice d'iode par la technique en usage dans les laboratoires d'analyse nous a permis de reconnaître que le chauffage de l'huile de ricin en présence d'air ou d'oxygène détermine un abaissement très considérable de cet indice, ce qui révèle la disparition d'un certain nombre de doubles liaisons par oxydation, polymérisation ou formation d'anhydrides.

Nous avons appliqué la méthode cryoscopique à la détermination du poids moléculaire moyen de l'huile de ricin. Des essais préliminaires avec divers solvants nous ont amené à reconnaître que l'acétophénone convenait tout particulièrement à cette recherche tandis que d'autres solvants, très souvent utilisés, comme le benzène et le nitrobenzène devaient absolument être rejetés. Nous avons également appelé l'attention sur la nécessité de déshydrater d'une manière absolue l'huile de ricin par un séjour prolongé dans le vide sec jusqu'à poids constant de l'échantillon. Dans ces conditions nous sommes parvenus à effectuer des déterminations très concordantes du poids moléculaire moyen de l'huile de ricin et à reconnaître que ce poids moléculaire augmente par chauffage de l'huile en présence d'air ou d'oxygène.

L'étude du pouvoir rotatoire nous a amené à préciser les limites d'application de la loi de Biot aux solutions d'huile de ricin dans le benzène et à reconnaître que le chauffage de l'huile en présence d'air ou d'oxygène s'accompagne, conformément à ce que permettaient de prévoir les suggestions antérieures de M. André, d'un accroissement du pouvoir rotatoire. Toutefois les variations de ce pouvoir rotatoire, quoique nettes, ne sont pas très considérables et l'étude de cette constante physique ne semble pas particulièrement propre à caractériser le vieillissement de l'huile.

Par introduction dans l'eau d'une petite quantité de solution alcoolique d'huile de ricin et agitation, nous avons préparé des émulsions constituées par de très fins globules d'huile en suspension dans l'eau, d'une remarquable stabilité, et dont un grand nombre de propriétés rappelle celles des solutions colloïdales. Nous avons reconnu que les émulsions avaient une densité optique d'autant plus faible et étaient par suite constituées par des globules d'autant plus fins que l'huile utilisée avait été plus fortement altérée par chauffage à l'air ou dans l'oxygène. Nous avons également étudié la rupture de ces émulsions, tout à fait comparable à une floculation, par introduction de divers électrolytes, et reconnu que l'activité des cations en ce qui concerne ce phénomène croît avec leur valence.

Les recherches que nous avons faites sur les altérations provoquées par le chauffage de l'huile de ricin dans le vide ou en présence d'azote, d'air ou d'oxygène, nous ont permis de reconnaître que, toutes autres choses égales, l'altération est à peu près insignifiante dans le vide ou en présence d'azote, plus notable en présence d'air et plus considérable encore en présence d'oxygène.

Quelques essais sur la possibilité de retarder l'altération qu'éprouve l'huile de ricin à chaud ou à froid en présence d'oxygène par l'emploi d'une substance antioxygène n'ont pas conduit à des résultats très nets. Il semble toutefois que le thymol ralentisse cette altération à chaud et que le thymol, le gäiacol, l'orthocrésol, le carbazol, le phénol, puissent exercer une protection d'ailleurs faible contre l'oxydation de l'huile à la température du laboratoire.

En résumé, l'accroissement de densité, de viscosité, d'indice de réfraction, de poids moléculaire, indique une condensation moléculaire de l'huile de ricin sous l'influence du chauffage en présence d'air ou d'oxygène, cette condensation ne pouvant d'ailleurs pas être considérée comme une simple polymérisation en raison de l'accroissement d'acidité dont elle s'accompagne. La diminution de l'indice d'iode due à la disparition de liaisons éthyléniques semble pouvoir s'interpréter par une fixation d'oxygène avec

formation d'aldéhydes et d'acides, ce que révèle un accroissement très net d'acidité en concordance avec le fait que l'altération de l'huile par chauffage ne se produit qu'en présence d'oxygène.

VU ET BON A IMPRIMER :

Nancy, le 6 Mars 1933.

Le Doyen,

SEYOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 7 mars 1933.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

BRUNTZ.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE PREMIER. — <i>Préparation de l'Huile de Ricin</i>	9
CHAPITRE II. — <i>Vieillissement artificiel de l'huile de ricin</i>	15
CHAPITRE III. — <i>Mesures de densité, de coefficient de dilatation, de viscosité, d'indice de réfraction de l'huile de ricin</i>	19
Mesures densimétriques	19
Coefficient de dilatation	21
Viscosité à diverses températures	22
Mesure de l'indice de réfraction	30
Conclusion	31
CHAPITRE IV. — <i>Propriétés capillaires</i>	33
Tension superficielle	33
Tension interfaciale entre l'huile de ricin et diverses solutions salines	36
Ascension capillaire des huiles de ricin dans les bandes de papier filtre	38
Influence de quelques facteurs	39
Influence du vieillissement de l'huile	39
Coefficient d'étalement	41
Travail d'adhésion	43

CHAPITRE V. — <i>Acidité</i>	45
Indice d'acide	47
Indice P_H d'eau agitée avec l'huile	48
Mesure de l'acidité par une méthode de Chimie capillaire	51
Influence de quelques facteurs	53
Influence du vieillissement	56
Influence d'addition d'un sel neutre au carbo- nate de sodium sur le volume des gouttes	57
Comparaison entre l'étude du vieillissement de l'huile de ricin par la méthode capillaire et par la méthode d'analyse volumétrique	58
Evaluation des tensions superficielles par une méthode statique	60
Conclusion	63
CHAPITRE VI. — <i>Indice d'iode</i>	65
CHAPITRE VII. — <i>Poids moléculaire</i>	69
Nécessité d'opérer sur de l'huile de ricin parfaite- ment desséchée	76
Variation du poids moléculaire de l'huile de ricin avec le vieillissement	79
CHAPITRE VIII. — <i>Pouvoir rotatoire</i>	81
Considérations générales	81
CHAPITRE IX. — <i>Influence des antioxygènes sur le vieillissement de l'huile de ricin</i>	89
Action des antioxygènes sur l'altération de l'huile de ricin à chaud	91
Action des antioxygènes sur l'altération de l'huile de ricin à froid	93

CHAPITRE X. — <i>Etude d'émulsions d'huile de ricin</i> . . .	97
Préparation des émulsions	97
Densité optique des émulsions	98
Floculation des émulsions	102
CHAPITRE XI. — <i>Facteurs qui conditionnent le vieillissement et comparaison des résultats</i> . . .	107
Influence des radiations lumineuses	107
Influence de l'oxygène	109
Influence catalytique de certains métaux	112
Remarques sur le mécanisme des altérations éprouvées par l'huile de ricin au cours de son vieillissement	113
CHAPITRE XII. — <i>Conclusion</i>	115

IMPRIMERIE G. SUBERVIE - RODEZ
